

第一章 簡介

1-1 前言

自工業革命以降，隨著科技日新月異與生活品質的增進，現今人類對能源的需求日益增加，目前在能源的使用上仍以採集式且單次消耗性的石化燃料為主，然而在大量消耗下，石化燃料面臨採集枯竭，預估目前全球石油的蘊藏量只能維持約 40 年、天然氣約 60 年，煤的蘊藏量可用不到 230 年^[1]，即使開採與提煉技術提升可以稍加延長開採年限，石化燃料在燃燒過程中產生大量的廢氣累積在大氣中，會造成地球平均氣溫升高使地球溫室效應日益嚴重，預估未來五十年，人類所面臨的十大問題中，能源與環境問題分別位居最需要關切問題之第一及第四位；為此聯合國環境及發展委員會於 1992 年 6 月在巴西里約熱內盧召開地球高峰會議，會中簽定聯合國氣候變化綱要公約^[2] (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC)，公約中對人為溫室氣體 (anthropogenic greenhouse gases) 排放做出全球性管制目標協議，期待對溫室效應所形成的全球氣候暖化問題加以規範，接著更在 1997 年於日本京都制定得京都議定書，協議中規範工業化國家二氧化碳等六種溫室效應氣體的減量責任與時程^[3]，因此在地球永續生存的考量下建構乾淨再生的綠色替代能源是現今全球科學家重要的課題。^[4,5,6]

[1] 台灣能源統計年報，經濟部能源委員會。

[2] 已於 1994 年 3 月 21 日生效。

[3] 已於 2005 年 2 月 26 日生效；規範訂定溫室效應氣體為二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、氧化亞氮(N₂O)、氫氟碳化物(HFCs)、全氟化碳(PFCs)、六氟化硫(SF₆)。

[4] N.S. Lewis, G.W. Crabtree, A.J. Nozik, M.R. Wasielewski, A.P. Alivisatos, Basic Energy Sciences Report on Basic Research Needs for Solar Energy Utilization; Office of Science, US Department of Energy **2005** April 18–21.

[5] M.S. Dresselhaus, I.L. Thomas; *Nature* 414, **2001** 332.

[6] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan; *Phys. Today* 57 **2004** 39.

1-2 綠色能源

目前主要的替代能源有太陽能、風能、地熱能、生質能、潮汐能...等，這些都是無污染的再生性能源，但大多數替代能源會受到地形地貌及能源特性的影響，只適合在偏遠特定地區建置能源系統，並不能有效普及，特別是在人口密集處更是付之闕如，這將會大大減少能源的便利性，相對的太陽光在照射進入大氣層後，除百分之三十五會被反射消失，百分之十七點五會被大氣吸收，剩餘仍有近半會傳到地面除提供生物賴以生存的日照能量外，其餘皆是無限制且對環境無污染之綠色能源，據預估可達到全球每年能源總消耗的1萬倍，也就是如果能在地球0.1%的地表上，鋪設光電轉換效率10%的太陽能電池，即可供應全球每年所需的能源^[7]。

綜合上述，近年已有相當多國家投入大量的資金，期望在太陽能電池這塊領域有重大的突破，進而取代石化燃料，來避免可能的能源危機，台灣地處亞熱帶，陽光充足，日照量大，更應提升對這一課題的重視。

1-2-1 太陽光譜

太陽光能源主要來自太陽核心的超高溫的核融合反應，太陽光自太陽表面以電磁波方式向外輻射，太陽表面溫度約 5500 °C，所以其放射光譜相當於一 5500 °C 之黑體輻射所放出之光譜，在真空中經過長途飛行抵達地球大氣層外圍後，根據美國標準測試（American standard testing method，ASTM）規範 E490 所繪制的太陽光譜，則近似於略為降溫的 5250 °C 黑體輻射^[8]，如下圖 1-1 所示；但在進入地球大氣層後，太陽光照射強度會被大氣層的氣體吸收及空氣懸浮物散射而明顯減弱，其中氧分子和氮分子吸收短波長紫外光，使波長小於 190 奈米的紫外光無法抵達地表，氧分子受紫外光光解形成臭氧再吸收了波長 300 奈米以下

[7] M. Grätzel; *Nature* 414 2001 338.

[8] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_spectrum_ita.svg author: Nick84

的波段，水蒸氣及二氧化碳氣體吸收了紅外光的波段，因此 ASTM 以太陽光穿透過的空氣質量 (Air Mass, AM) 來區隔太陽光在地表不同地點的照射強度^[9]。

如下圖 1-2 所示，在定義上 AM 0 為外太空在大氣層外圍太陽光的照射強度 (經過空氣質量為 0)，太陽光在進入大氣層後，在不考慮照射地點大氣層密度稀薄不同及層流等因素，視大氣層為一均勻個體，意即以天頂至地表距離代表所穿透的空氣質量，是故 AM 1 為陽光垂直進入地表海平面的照射強度 (經過大氣層厚度為 1)，其他入射角僅考慮太陽光進入大氣層後到入射地點所通過的距離與垂直入射至海平面距離的比值，簡單的說 Air Mass 與入射角成正比，以 AM n 來說，若 θ 為太陽光的入射角 (入射太陽光和垂直地表的法線之夾角)。

$$n = \sec\theta \quad (1-1)$$

在各個主要入射角度中科學界上多以 AM 1.5 (經過大氣層厚度為 1.5 倍) 來模擬地表太陽光入射條件 (入射角 $\theta = 48.19^\circ$)，AM 1.5 又可再細分成 AM 1.5D (Direct) 及 AM 1.5G (Global)，其中 Direct 表示未經由空氣分子折射與反射之太陽光單純的直射成分，AM 1.5D 總照射強度為 768.31 W/m^2 ，Global 表示太陽光在空氣中懸浮粒子及地形地貌景物反射折射後後，照射成分加入 Diffuse 因素，整體照射強度可以再增加 20% 至 AM 1.5G 的 963.75 W/m^2 ，實驗上為了方便計算起見，多把 AM 1.5G 總照射強度定為 1000 W/m^2 ^[9]。

[9] <http://www.newport.com/Introduction-to-Solar-Radiation/411919/1033/content.aspx>

Solar Radiation Spectrum

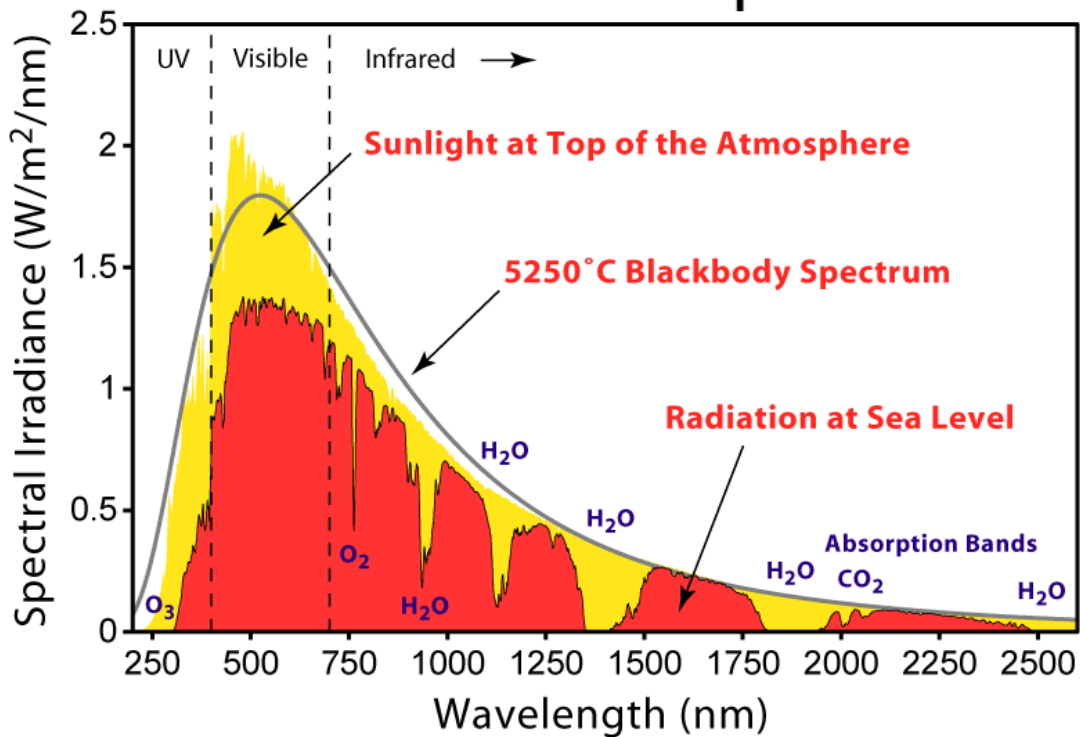


圖 1-1 根據 ASTM E490 規範制定的太陽光在外太空及海平面的照射光譜^[8]。

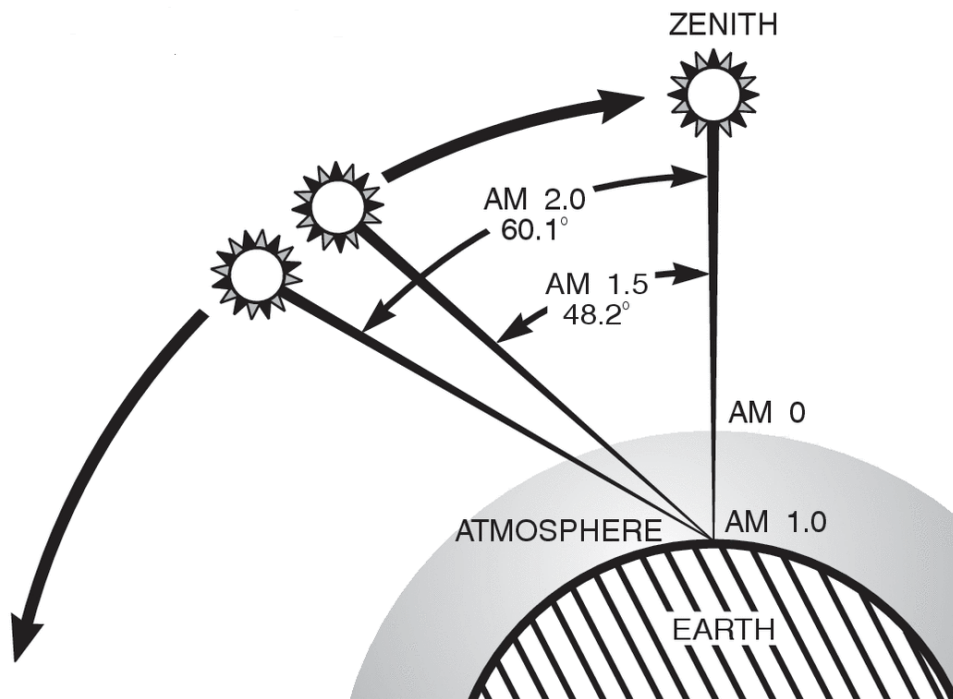


圖 1-2 AM 0、1、1.5、2 的定義及相關的日照角度^[9]。

表 1-1 根據 ASTM、IEC 表列之太陽光照度^[9]。

Solar condition	太陽光照度 W/m ²
AM 0	1353
AM 1	1050
AM 1.5	866.1
AM 1.5D	768.3
AM 1.5G	963.8 (1000*)



1-3 太陽能電池

光電效應是在 1887 年 Heinrich Hertz 所發現的，愛因斯坦於 1905 年使用光子的概念予以成功的解釋。光電效應是敘述光子照射到金屬表面的行為，金屬的電子吸收足夠光子能量，脫離金屬表面形成自由電子，形成光電流，但金屬的功函數約 3~5 eV，這對應的波長為紫外光，也就是光電子只能吸收紫外光以上的太陽光形成光電流，但這部分太陽光的照度很弱（見圖 1-1）光電轉換效率並不理想，同樣的概念應用在半導體上，電子在吸收光子能量後從價帶（Valence Band，VB）越過能隙（band gap）至導電帶（Conduction Band，CB），一般半導體的能隙約 1~2 eV，可以吸收可見至紅外光的波段，因此目前常見的太陽能電池皆以無機半導體材料為主。

1-3-1 光伏打電池（Photovoltaic cell）

半導體太陽能電池的原理為半導體的光伏打效應，在不照光下形成 p-n 接面（Junction）時，電子會從濃度高的 n 型區擴散到 p 型區，相反的電洞則從濃度高的 p 型區擴散的 n 型區，在接觸面 n 型區會因電子擴散形成正離子裸露而產生正電荷，p 型區會因電洞擴散形成負離子裸露而產生負電荷，因而產生一內建電場（built in potential， \rightarrow ），內建電場的指向為 n \rightarrow p（如圖 1-3（A）所示），此擴散區的總稱為空間電荷區（space charge region），當半導體空間區吸收入射光子產生電子-電洞對時，電子與電洞在複合（recombination）前藉著半導體 p-n 接面形成的內建電場而分離，電子會往 n 型區移動，電洞往相反方向往 p 型區移動而至二端電極輸出（如圖 1-3（B）所示），這因內建電場產生的電流就稱為光電流（photocurrent）。

半導體太陽能電池依材質可以區分為非晶矽、多晶矽、單晶矽、III-V 族半導體、II-VI 族半導體等，其中單晶與多晶矽發電效率可達 20~25%，惟近年來矽材料居高不下，且半導體太陽能電池製程繁複使得整體成本價格偏高。

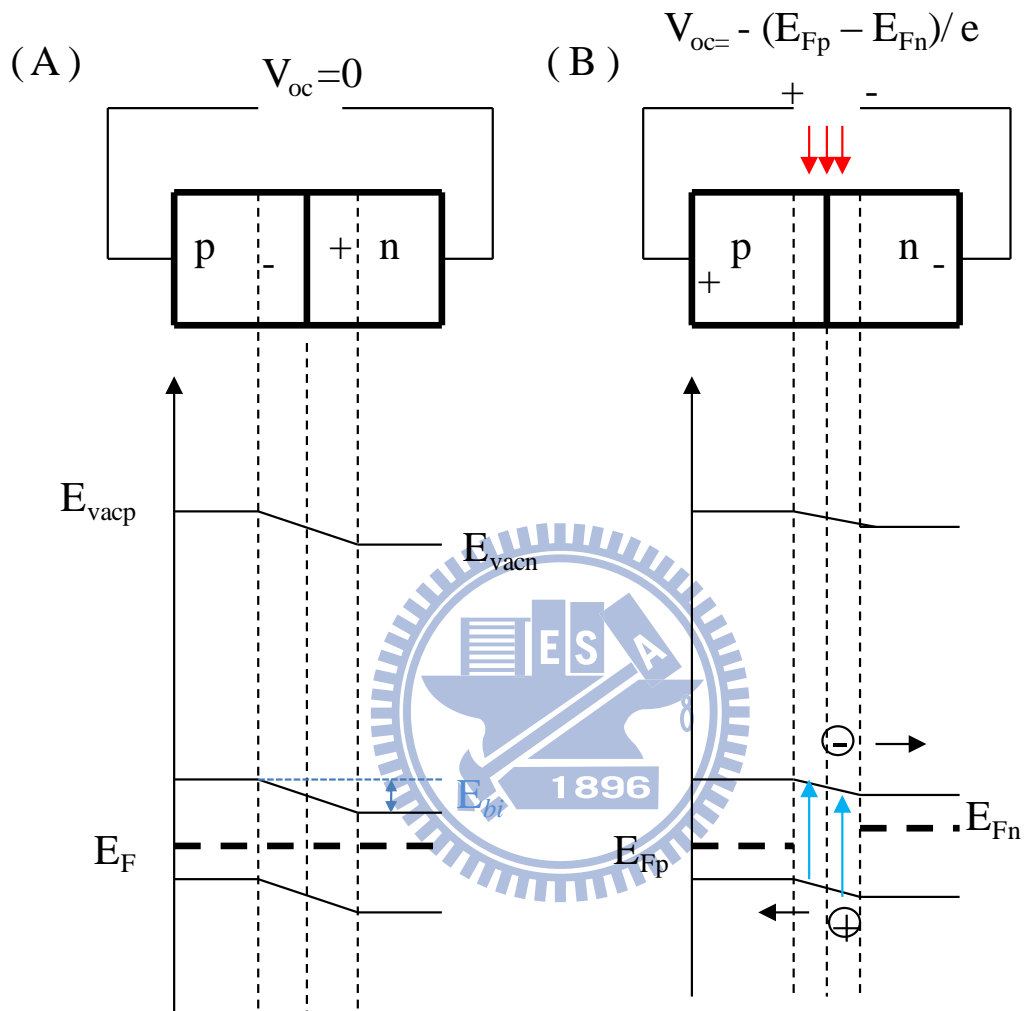


圖 1-3 光伏太陽電池示意圖。(A)未照光，(B)照光。

1-3-2 染料敏化太陽能電池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)

金屬氧化物氧化還原電池具有穩定且簡單製備的優點，但整體效率同樣受限於僅能吸收紫外光依然不彰^[10]，為此將光子吸收與電荷傳輸分離是一研究重點；染料分子的研究相當早，隨著分子振動能階的偶合在可見光範圍有寬廣的吸收，是一良好的光吸收子 (Light absorber)，1960 年代開始有把染料敏化應用在太陽能光電使用上^[11,12]，但最初是將染料分子吸附在平滑電極上，單層吸附的染料分子數相當有限，整體效率僅在 0.1 %。

M. Grätzel 在 90 年代初期設計了一組以染料分子與二氧化鈦奈米基材為核心的染料敏化太陽能電池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)^[7,13,14]，在銳鈦礦 (anatase) 二氧化鈦奈米架構上，結合不同吸光範圍的染料分子做為吸光子，配合 I^-/I_3^- 液態電解質為主的氧化還原系統可以成功的把光能轉換成電能^[15]，在奈米架構下，二氧化鈦的吸收面積可較單層吸收增加上千倍，隨著吸附的染料分子增加光電輸出也變得可觀。

典型的染料敏化太陽能電池的工作原理如圖 1-4 所示^[7,16]，整體架構分為光子吸收 (light absorption)、電荷傳輸 (electron transfer) 與氧化還原 (Reduction-Oxidation, Redox) 三大部分，其中：

光子吸收：染料分子在吸收入射光後，形成激發態染料分子。



電荷傳輸：電子自激發態染料分子 HOMO 層注入 (harvest) 電子傳輸層的傳導帶後，形成電洞性質的基態染料分子回到 LUMO 層，而電子則由電子傳輸層傳導至電 (陽) 極。



[10] A. Fujishima, K. Honda; *Nature* 238 **1972** 37.

[11] S. Chaberek, R. J. Allen; *J. Phys. Chem.* 69 **1965** 641.

[12] S. Chaberek, R. J. Allen; *J. Phys. Chem.* 69 **1965** 647.

[13] B. O'Regan, M. Grätzel; *Nature* 353 **1991** 737.

[14] M. Grätzel; *Inorg. Chem* 44 **2005** 6841.

[15] G. Boschloo, A. Hagfeldt; *Acc Chem. Res.* 42 **2009** 1819.

[16] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel; *J. Phys. Chem. B* 107 **2003** 8981.

接著電子傳導至陽極後經由負載至另一電（陰）極，在此經由電極催化參與電解質的氧化還原過程。

電解質的氧化還原過程分成二部分，包含在陰極端的還原過程（reduction）



以及在金屬氧化物（Metal Oxide，MO）表面對染料分子的氧化過程（oxidation）



如此便完成一次迴路，將光能轉換成電能輸出。

和無機半導體太陽能電池的 p-n 介面最大差異是，奈米架構的染料敏化太陽能電池傳輸層的內建電場相當小，並不足以造成電子電洞對的分離，因此電子注入的二氧化鈦導電層以及電洞注入電解質的速度分別由 $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{CB(anatase)}}$ 與 $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{redox}}$ 來決定^[17]。

在整個迴路中，有幾個路徑會降低太陽能電池的工作效率分述如下（參考圖綠色箭頭部分）：

- （1）暗電流（dark current）的產生，電子傳輸層在接受激發態染料分子的電子之後，電子往反方向的電解質注入，亦即與電解質形成電子與電洞對的結合，除了能量的損失，反向電流會降低正向光電流值使整體效率下降。
- （2）電子傳輸層的電子與吸附在表面的基態染料分子之電洞發生表面再結合效應，同樣會造成能量損失以及對整體電子的迴路不利。
- （3）染料分子自身電子與電洞對的結合，會釋放出熱能或螢光。
- （4）為電解質中的離子傳遞(ionic diffusion)，造成逆方向的電流發生，進而降低整體的效率。

[17] D. Cahen, G. Hodes, J. F. Guillemoles, I. Riess, M Grätzel, *J. Phys. Chem. B* 104 **2000** 2053.

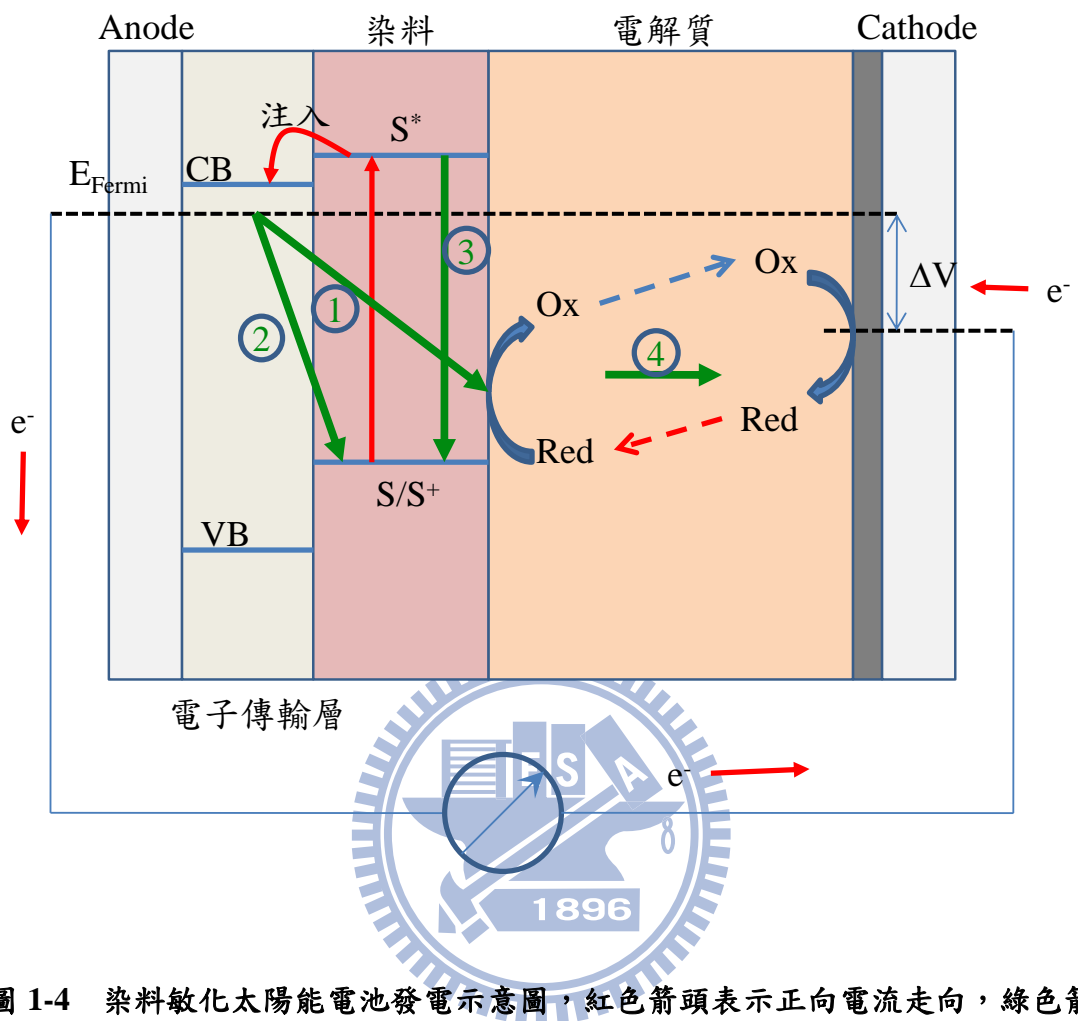


圖 1-4 染料敏化太陽能電池發電示意圖，紅色箭頭表示正向電流走向，綠色箭頭表示可能的衰減效率途徑^[7]。

染料敏化太陽能電池在設計上分成幾部分：

1-3-2-1 染料分子

染料分子負責在可見光區的吸收，主要的限制為

(1) 一般染料分子均具有易與奈米半導體結合的連接基團 (anchoring group)，如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 等，使電子轉移更容易。同時染料結構上帶有官能基的數目亦會影響到吸附行為，過多官能基增加染料本體的障礙會減少染料吸附的數目。

(2) 對可見光具有很好的吸收特性，即是能吸收大部分的入射光。

(3) 染料分子的氧化態 (S^+) 和激發態 (S^*) 要能有較高的穩定性和活性，其中激發態要有較長的生命期以及具有很高的電荷(電子、電洞) 傳輸效率。

(4) 激發態的勢能 (energy level) 要和電子傳輸層的傳導帶互相匹配減少電子傳輸時能量的損失。

(5) 染料分子的正還原電位要夠高才能有效地自氧化態接受電解液的電子還原成基態分子。

(6) 在陽光曝曬下要能保持長時間穩定不分解。

目前已知轉換效率最好的是以Ru-bipyridine 的錯合體是目前被證實為最有效的染料，封裝成太陽能電池的工作效率可超過11%^[18,19]，歸因於其有寬的吸收光譜、有利的光電化學性質、高穩定的氧化態，並能接受 5×10^7 次的氧化還原反應，具有良好耐久性。

1-3-2-2 電子傳輸層

染料敏化太陽能電池是以多孔性電極浸泡於染料溶液中吸附染料分子，一般

[18] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel; *J. Am. Chem. Soc.* 127 **2005** 16835.

[19] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watnabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han; *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, **2006** L638.

多孔性奈米晶體多以微米厚度成膜於導電玻璃表面，目前最常使用的材料為二氧化鈦 (TiO₂)、氧化鋅 (ZnO)、二氧化錫 (SnO₂)、五氧化二鈮 (Nb₂O₅) 等，共同特點為擁有大於3.0電子伏特 (eV) 的能隙足以做為電子傳輸層之用；同時在奈米結構下由於量子效應會被限制在小尺寸的位能井 (potential well) 中，造成導帶與價帶由連續能帶變成分立能帶使能帶隙增加，而粒徑減小有助於比表面積 (BET) 的加大能增加染料的接觸面積。

另一方面多孔性晶體提供了染料分子吸附的表面積、電流的路徑，還必須具有多孔性的結構來幫助電解質的擴散，由於晶體在吸附染料分子後能夠提供給電解質的擴散的空間受限，在高強光度照射時，染料分子再生速度大增若電解質的擴散減慢將導致轉換效率的下降^[20,21,22]。

1-3-2-3 電解質

電解質依種類可以分為 (1) 液態、(2) 固態與 (3) 膠態電解質。液態電解質發展時間最早，高離子導電度是其擁有高效率的原因^[23]，但其還是有元件密封不易而使得電解質揮發或乾涸之缺點，因此就有了固態電解質的發展和研究^[24]，諸如改用 *P* 型半導體 (CuSCN)^[25,26,27] 或電洞傳輸材料 (2,29,7,79-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenyl-amine)9,99-spirobifluorene (OMeTAD)^[28] 等，但高的製備成本和低光電轉換效率都是其缺點；此外，另一型態的電解質為膠態高分子電解質 (gel polyelectrolytes)，能夠在於常溫狀態下提供較高的導電度，故能兼顧耐用性

[20] T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, T. Miyasaka; *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 164, **2003** 187.

[21] M. Zúkalová, A. Zúkal, L. Kavan, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, M. Grätzel; *Nano Lett.* 5, **2005** 1789.

[22] H. Han, X. Zhao and J. Liu, *J. Electrochem. Soc.* 152, **2005** 164.

[23] B. O'Regan, M. Grätzel; *Nature*, 353, **1991** 737.

[24] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt; *J. Phys. Chem. B* 106 **2002** 12693.

[25] B. O'Regan, D. T. Schwartz; *J. Appl. Phys.* 80 **1996** 4749.

[26] B. O'Regan, D. T. Schwartz; *Chem. Mater.* 10 **1998** 1501.

[27] B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel; *Adv. Mater.* 12, **2000** 1263.

[28] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel; *Nature* 395 **1998** 583.

和效率，例如在溶液中加入離子性液體（ionic liquid），例如 1-ethyl-3-methylimidazolium ioide (EMImI)^[29]、1-methyl-3-propylimidazolium (MPII)^[30,31]、1,2-dimethyl-3-propyl imidazolium ioide (DMPII)^[32]再以高分子膠如 poly(vinylidene fluoride-cohexafluoropropylene) (PVDF-HFP)^[30]或是界面活性劑如 Triton X-100^[29]或凝固劑如 1,3:2,4-Di-O-benzylidene-D-dorbital (DBS)^[33]製作出半固態太陽能電池有著長時間穩定性以及不錯的轉換效率。

不同於晶體結構的無機半導體太陽能電池，DSSC 具有成本低，製成簡單，模組可撓性及不受日照角度影響的優點。

1-3-3 量子點敏化太陽能電池 (Quantum Dots Sensitized Solar Cell, QDSSC)

現今 DSSC 的發展整體工作效率約 11~12%^[18,19]，在光吸收子的吸光範圍內，光電轉換效率 (IPCE) 的量測上幾達 90%，已接近極限，因此延伸光吸收子的吸光範圍是下一步重要的課題；光吸收子以染料分子為主，染料分子本身的穩定性以及為了加強與電子傳輸層的結合而增加過多的修飾一直是 DSSC 難以突破的關鍵而這將主宰太陽能電池的使用效率。

為此提出較染料分子更有效率的光吸收子也是近年研究的重點，一般塊材 (bulk) 半導體的能階差約 0.5 eV，對於陽光的吸收在紅外光範圍，但逐步縮小半導體的粒徑至 5 nm，在量子效應的應用下粒子的能階差會大幅增加至 1~1.5 eV，吸光範圍會在可見光內，在量子效應下藉由改變量子點的粒徑可以調整相對的位能階 (HOMO-LUMO energy gap)^[34,35,36,37]，圖 1-5 為 QDSSC 的工作示意圖；

[29] H. Usui, H. Matsui, N. Tanabe, S. Yanagida; *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 164, **2004** 97.

[30] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel; *Chem. Commun.* 24, **2002** 2972.

[31] E. Stathatos, P. Lianos, S. M. Zakeeruddin, P. Liska, M. Grätzel; *Chem. Mater.* 15, **2003** 1825.

[32] R. Komiya, L. Han, R. Yamanaka, A. Islam, T. Mitate; *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 164, **2004** 123.

[33] N. Mohmeyer, P. Wang, H. W. Schmidt, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel; *J. Mater. Chem.* 79, **2004** 1905.

[34] A. L. Efros; *Sov. Phys.-Semiconductors* 16 **1982** 772.

[35] L. Brus; *J. Phys. Chem.* 90 **1986** 2555.

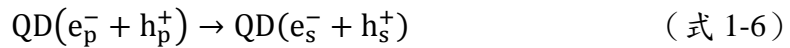
[36] A. P. Alivisatos; *J. Phys. Chem.* 100 **1996** 13226.

[37] O. I. Micic, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas, A. J. Nozik; *J. Phys.*

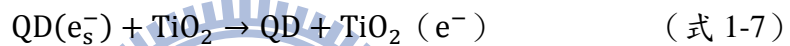
同樣吸附在二氧化鈦奈米基材上，量子點在吸光機制上和染料分子並不相同，首先是量子點在吸收入射光後形成激子（exciton），在單一量子點形成能量較高的電子電洞對：



電子電洞對從高能階（high-lying p state）緩解至低能階（low-lying s state）會分別累積在傳導帶（CB）與價帶（VB）上（圖 1-6），這緩解過程會伴隨著多重激子激發（multiple exciton generation, MEG），這使得 QDSSC 的理論轉換效率最高可達到 44%^[38]。



接著 QD 激態電子會由傳導帶注入到二氧化鈦傳導帶：



QD 電洞則由電解液還原：



氧化態電解液則擴散到陰極表面還原，完成整個反應：



所以可以藉者混合不同粒徑的量子點將可使光吸收子的吸光範圍涵蓋整個可見光區^[39]，如此將可大幅提申光吸收子的吸光範圍來增加太陽能電池工作效率，如再配合適當的電子傳輸層以串疊型電池（tandem cell）的方式來連接可以形成一具有潛力的量子點敏化太陽能電池系統。

Chem. B 101 **1997** 4904.

[38] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik; *Nano Lett.* 7 **2007** 2506.

[39] P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. C* 112 **2008** 18737.

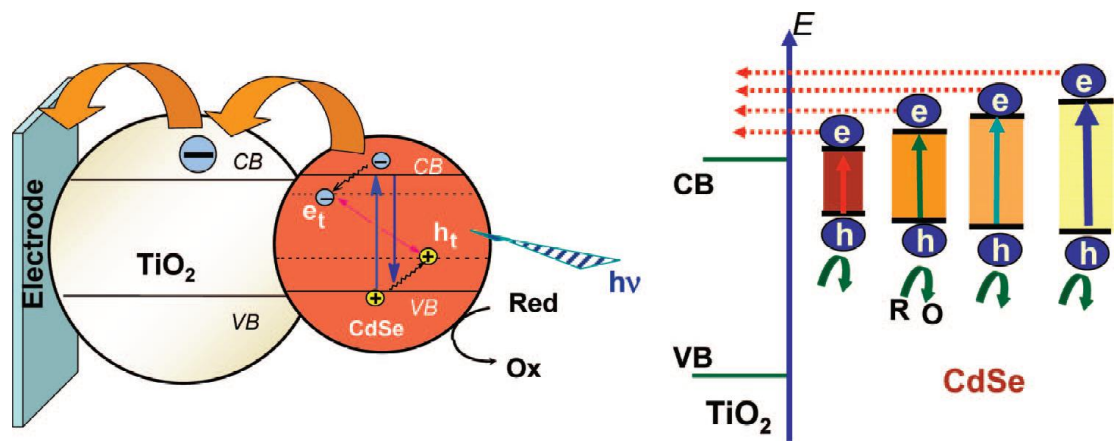


圖 1-5 量子點敏化太陽能電池工作示意圖^[39]。



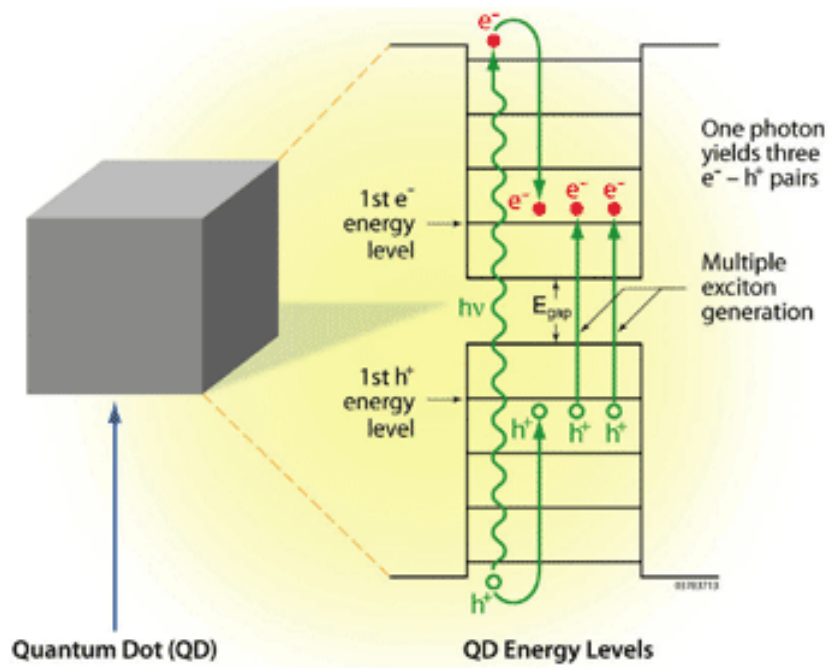


圖 1-6 多重激發量子點示意圖^[40]。



[40] http://www.nrel.gov/research_review/2007/innovation_quantum.html

1-4 氮化銦

在染料敏化太陽能電池的應用中，利用奈米二氧化鈦吸附層面積的增加來提高染料分子吸附的面積來達到高光電轉換效率的目的。但由於有機染料分子在高溫照射下會有易分解、變質、穩定性較無機半導體差的缺點，因此我們期待可以設計出一組不同於染料分子的吸光模式來增加二氧化鈦奈米架構太陽能電池的效率。

在近代關於金屬氮化物的研究中，氮化銦的能隙為直接能隙有著反應快速的特點，相較於其他三族金屬氮化物氮化銦有著最高的電子遷移速度與最小的電子有效質量，再加上穩定的物理性質，過去二十年氮化銦在 LED 發光二極體與高頻元件以及矽基太陽能電池上都有很好的應用^[41]，並且拜氮化銦晶格的量子侷限效應（Quantum confinement effect）之賜，氮化銦顆粒的能隙（band gap）可以從大塊基材的 0.7 eV 增加到量子點（Quantum dot）的 1.8eV^[42,43,44,45,46]，而這廣大能隙特點也使的氮化銦成為在光電材料上的廣泛應用^[28,47,48]，同樣的我們可以藉著改變氮化銦粒徑大小來和二氧化鈦形成良好的結合來扮演吸光粒子的角色。

1-5 實驗動機

先前實驗室同學吳稚偉在 InN/TiO₂ 的磷光量測上，可以看出 InN/TiO₂ 所放出的磷光（Photoluminescence, PL）與電致發光（Photoluminescence Excitation, PLE）較單一氮化銦或二氧化鈦樣品強度增加了 10 倍^[49]，顯示雖然二氧化鈦的

[41] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto; *J. Appl. Phys.* 94 **2003** 2779.

[42] K. Xu, A. Yoshikawa; *Appl. Phys. Lett.* 83 **2003** 251.

[43] A. Wakahara, T. Tsuchiya, A. Yoshida; *J. Cryst. Growth.* 99 **1990** 385.

[44] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto; *Appl. Phys. Lett.* 81 **2002** 1246.

[45] T. Yodo, H. Yona, H. Ando, D. Nosei, Y. Harada; *Appl. Phys. Lett.* 80 **2002** 968.

[46] J.T. Chen, C. L. Hsiao, H. C. Hsu, C. T. Wu, C. L. Yeh, P. C. Wei, L. C. Chen, K. H. Chen; *J. Phys. Chem. A* 111 **2007** 6755.

[47] H. Morkoc, S.N. Mohammad; *Science* 267 **1995** 51.

[48] S. Strite, H. Morkoc; *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 **1992** 1237.

[49] C. W. Wu, C. W. Lu, Y. P. Lee, Y. J. Wu, B. M. Cheng, M. C. Lin; *J. Mater. Chem.* 21 **2011** 8540.

非直接能隙限制了二氧化鈦本身的發光效率^[50]，但在氮化銦的結合下有明顯的不同，我們可以預期 InN/TiO₂ 介面在氮化銦吸收光子之後會加速電子電洞對的分離，產生有效的光電流。

J. H. Wang 利用有機金屬氣相沉積系統 (Organometallic chemical vapor deposition , OMCVD) 在二氧化鈦奈米薄膜上沉積出粒徑 20~25 奈米的氮化銦奈米顆粒^[51]，如圖 1-7 所示，其基態吸收光譜可從 400 nm 延伸至 800 nm，橫跨整個可見光區，因此若能高效率的將光能轉成電能，氮化銦會是可期待的太陽能電池材料。

在本論文中，我們將利用二氧化鈦奈米結構高表面積的特性，來增加氮化銦的吸附面積，先製造出品質良好的 InN/TiO₂ 沉積奈米顆粒，再改變實驗參數在不同溫度與沉積時間下針對 InN/TiO₂ 系統來做一系列物性的與光能上的研究。



[50] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy; *J. Appl. Phys.* 75 **1994** 2042.

[51] J.H. Wang, M.C. Lin, *ChemPhysChem* 5 **2004** 1615.

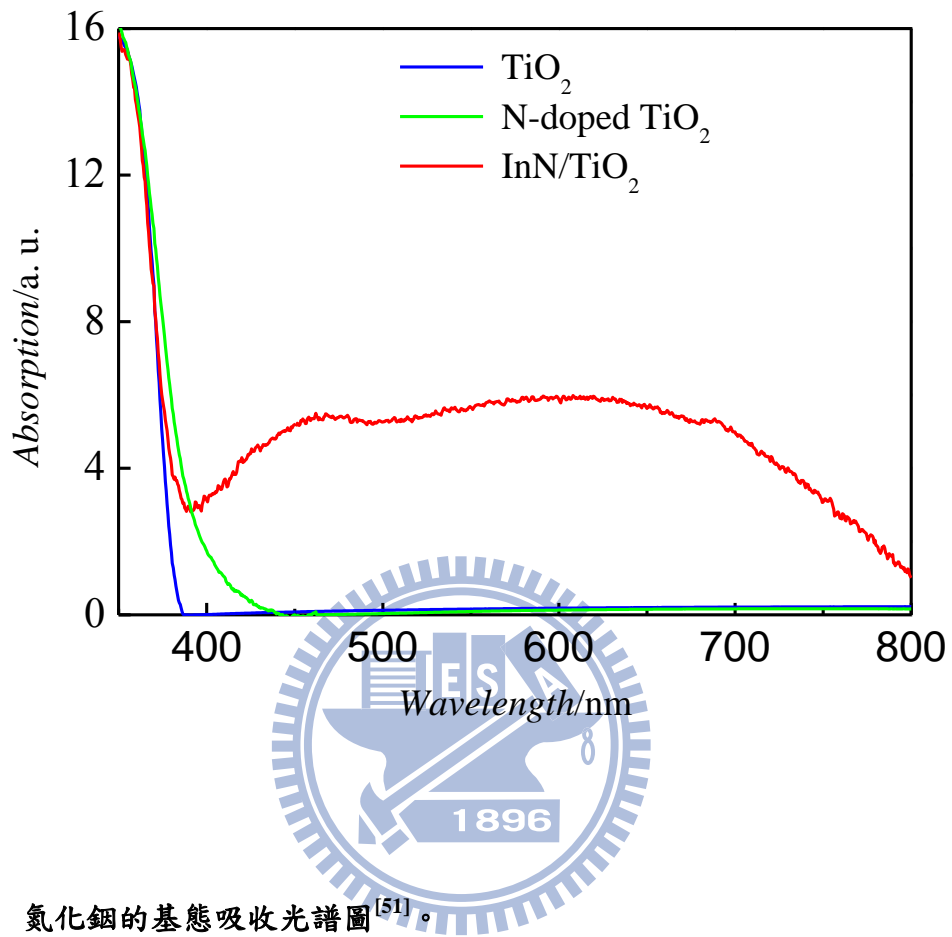


圖 1-7 氮化銦的基態吸收光譜圖^[51]。

第二章 實驗系統

2-1 前言

本章節敘述論文的實驗系統，主要分成 3 部分

(1) 二氧化鈦基材

在導電玻璃上塗佈一層二氧化鈦奈米顆粒吸附層，經高溫 ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$) 燒結後形成銳鈦礦晶相。

(2) 氮化銦沉積

利用有機金屬化學氣相層積 OMCVD (Organic Metallic Chemical Vapor Deposition, OMCVD) 系統在低壓 ($<1\times 10^{-5}$ torr) 環境下於二氧化鈦吸附層表面長成氮化銦薄膜，在沉積反應完成後，分別以掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察樣品的表面型態；能量色散光譜 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 估計樣品化學元素含量；X-ray 繞射儀 (X-Ray Discriminator, XRD) 分析樣品晶格型態；光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS) 分析樣品組成成分。

(3) 太陽能電池封裝

將 InN/TiO_2 樣品封裝成電池，利用 AM1.5G 太陽光模擬器 (solar simulator) 為照射光源，用電源電錶量測電池輸出電流與電壓，再計算其光電轉換效率。儀器與實驗的運作方式詳見下述。

2-2 樣品準備

2-2-1 導電玻璃

導電玻璃是在原本不導電的玻璃基板上，鍍上一層透明導電的氧化物(TCO, Transparent Conducting Oxide)，常用的有 FTO(Flourine-doped Tin Oxide, $\text{SnO}_2:\text{F}$) 或 ITO (Indium Tin Oxide，一般由 90 % 的 In_2O_3 與 10 % 的 SnO_2 組成)，FTO 導電玻璃穿透度較 ITO 略差且價格高出許多，但優點是適合高溫反應使用。從圖 2-1 的比較中可以看到在經過 3 小時 500 °C 的鍛燒過後，FTO 的穿透度幾乎維持不變，相反的 ITO 的穿透度卻下降了約 12 %，顯示 FTO 熱穩定性較佳適合我們的高溫沉積系統。實驗中所使用的 FTO 導電玻璃為瑞士 Solaronix 公司製造的 TCO10-10 (boroaluminosilicate glass, 10 ohm/sq)。

在塗佈上二氧化鈦吸附層之前，必須徹底清潔導電玻璃，去除表面油酯、灰塵及玻璃碎屑，避免在高溫反應後燒結在玻璃表面使的電阻上升穿透度下降而影響到太陽能電池效率，茲敘述步驟如下：

- (1) 先將 FTO 導電玻璃切割成 2 cm × 1.3 cm 小塊後，浸泡於乙醇中在超音波震盪器中清潔 20 分鐘，再依序以清潔液 (HELLMANEX® II)、去離子水及丙酮更換清洗之，每次震盪時間維持 10 分鐘。
- (2) 清洗完畢後以鐵氟龍夾將玻璃片逐一取出，以氮氣槍吹乾表面水漬，再放入 60 °C 烘箱乾燥，最後保存於除濕箱內。如表面仍有殘留，重複步驟 (1) 即可，不要直接擦拭導電玻璃，避免刮傷氧化層。

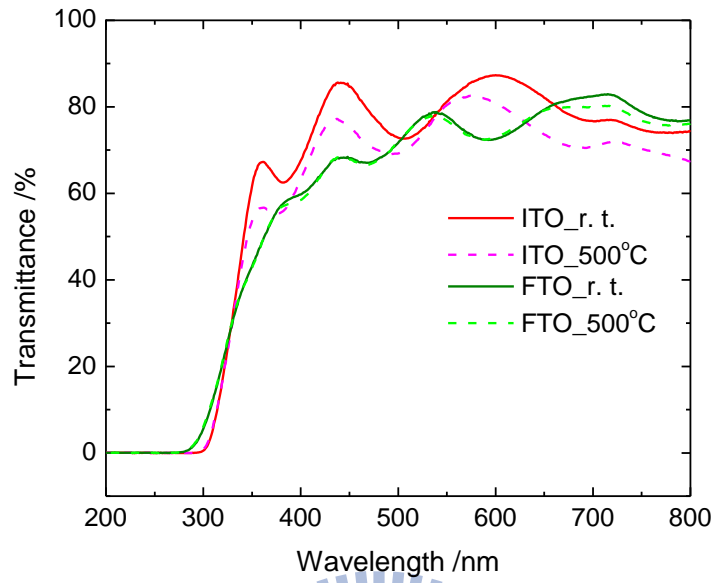
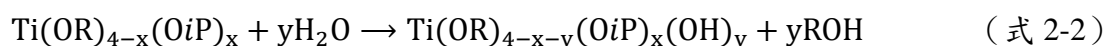


圖 2-1 導電玻璃 ITO 與 FTO 在常溫與 3 hr 高溫鍛燒的穿透度比較。



2-2-2 二氧化鈦溶液製備

本實驗所用的二氧化鈦是由酸式溶膠-凝膠法 (sol-gel method)^[52]製成：將乙醇鈦 (titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$) 溶於異丙醇 (isopropanol, $i\text{POH}$) 中，乙醇鈦開始部分水解反應 (hydrolysis)：



接著從水解端 ($-\text{Ti}-\text{OH}$) 進行 TiO_2 的縮合反應 (condensation)：



在氮氣 purge 下滴定至醋酸 (Acetic acid, AC) 去離子水 (DI water) 溶液，以酯化反應 (esterification) 來控制 TiO_2 的縮合反應：



整個反應在 80°C 下均勻攪拌 12 小時，接著取適量凝膠溶液封入水熱罐以水熱法 (hydrothermal) 在 230°C 下反應 12 小時，二氧化鈦溶膠在高溫高壓下會自裂解 (autoclave) 成粒徑約 20~30 奈米的顆粒，最後再旋轉濃縮成 15-20% (w/v) 的奈米顆粒 (Nanoparticle, NP) 凝膠溶液。從上述反應式可以看出，我們可以藉著選擇不同的烷鏈來合成出不同大小的二氧化鈦顆粒來符合實驗的需求。

[52] A. Zaban, S. Ferrere, J. Sprague, B.A. Gregg; *J. Phys. Chem. B* 101 **1997** 55.

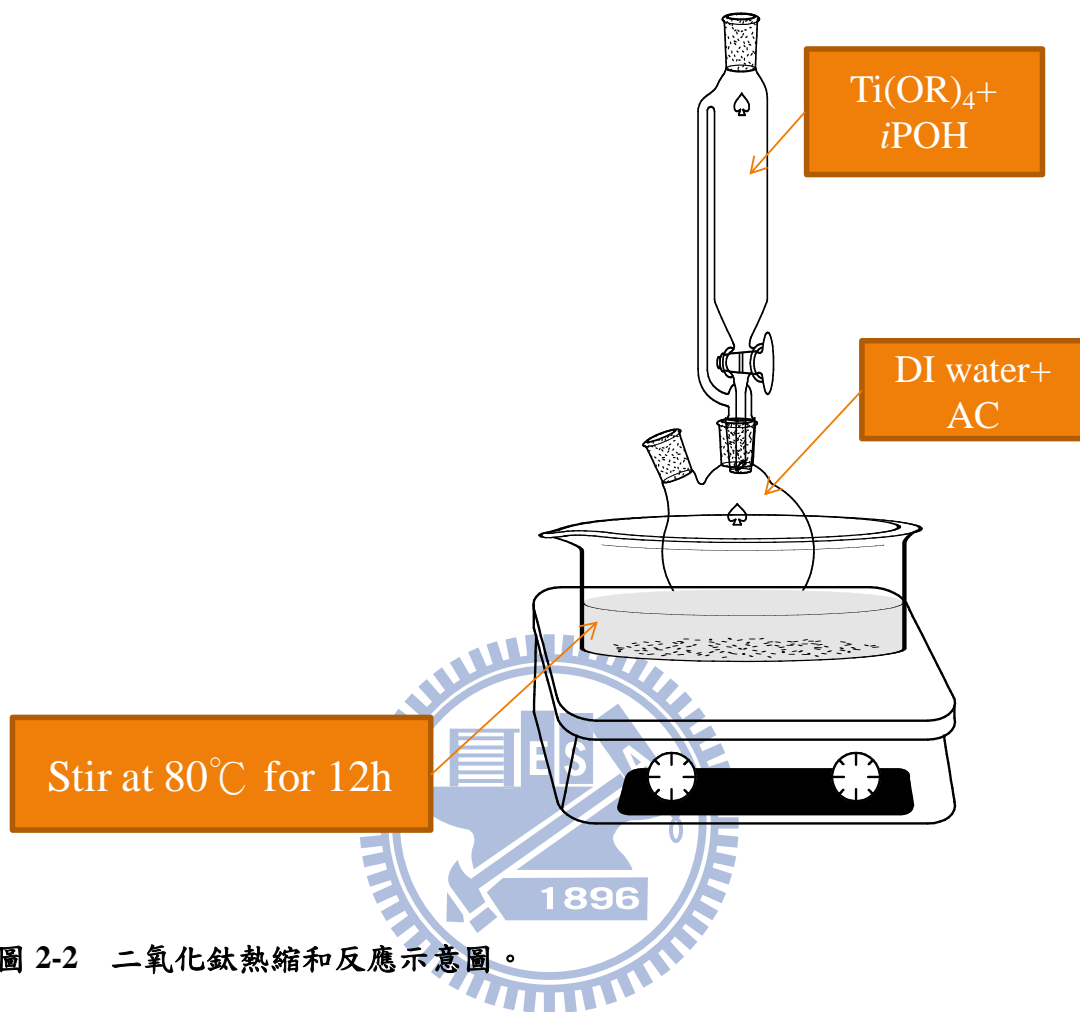


圖 2-2 二氧化鈦熱縮和反應示意圖。

2-2-3 二氧化鈦薄膜製備

二氧化鈦薄膜由下列三部分組成的

A 阻隔層 (barrier layer) 漿料 (paste) :

做為增加吸附層與導電玻璃連接性之用，實驗中直接取未濃縮的二氧化鈦溶膠溶液使用。

B 奈米吸附層 (adsorption layer) 漿料 :

由二氧化鈦奈米粒子組成，實驗中取 15 % 奈米顆粒溶液 1 ml，加入 0.6 ml 乙醇與 0.03 g PEG 35,000，經超音波震盪與迴旋攪拌混合均勻後使用。

C 散射層 (scattering layer) 漿料 :

由二氧化鈦奈米粒子與大顆粒子混合組成，實驗中取 15 % 奈米顆粒溶液 1 ml，加入 1 ml 乙醇，0.01 g PEG 35,000 (PolyEthylene Glycol, 聚乙二醇) 與 0.02 g ST41，經超音波震盪與迴旋攪拌混合均勻後使用。

在導電玻璃上塗佈二氧化鈦薄膜的流程示意圖如圖 2-3 所示，首先準備經表面清潔的 FTO 導電玻璃 (2 cm × 1.3 cm × 0.8 mm)，接著在導電玻璃表面以 3M 無影膠帶用井字形黏貼圍繞出阻隔層的 0.5 cm × 0.5 cm 面積，在此凹槽中滴入阻隔層漿料用旋轉塗佈機 (spin coater) 製造出厚度約 100 奈米的阻隔層，接著小心剝除膠帶後，並在 150 °C 下烘烤 30 分鐘去除殘留溶液，完成阻隔層的製備。接著直接在阻隔層上方再以膠帶圍出吸附層的 0.4 cm × 0.4 cm 面積，滴入吸附層漿料以刮刀法 (doctor blade method) 製造二氧化鈦吸附層，在二氧化鈦吸附層厚度控制上，我們選擇一次塗上厚度約 2-2.5 微米的二氧化鈦吸附層，接著經 150 °C 烘烤 30 分鐘後再塗上第二層，依此類推，最後製造出總厚度 3-7.5 微米的二氧化鈦吸附層，接著於烤箱中 450 °C 下烘烤 30 分鐘，在高溫下二氧化鈦顆粒會燒結成銳鈦礦晶粒，在烘烤過程中導入氧氣可以將以二氧化鈦薄膜中殘存的溶劑與 PEG 35,000 高分子碳化物及電極表面殘膠與油酯燃燒清除。

在 DSSC 的實驗中我們在吸附層上會再增加一層厚度 1 微米的散射層，實驗中反覆上述阻隔層的製備方法以散射層漿料在阻隔層上方再塗佈一層散射層；實驗中所使用的阻隔層、吸附層以及散射層的 SEM 圖譜比較可以參考圖 2-3。

在先前的研究中指出，將二氧化鈦奈米吸附層浸泡在四氯化鈦 (TiCl_4) 水溶液中可以增加奈米顆粒間的連接，有助於電流的傳輸^[53]，雖然非晶相 (amorphous) 晶粒會使整體表面積略微下降，但吸附層的 V_{oc} 、填充因子均大幅提升，使光電轉換效率得以增加^[54,55]；實驗中我們將烘烤完的電極片浸泡於 5 °C 的 0.1M 四氯化鈦水溶液 12 小時，接著在 150 °C 烘烤 30 分鐘形成 amorphous 的晶粒，從圖 3-2 (D) 表面 SEM 可以看到經由 $\text{TiCl}_{4(aq)}$ 處理後吸附層孔隙略為縮小。



[53] H.K. Par, D.K. Kim, C.H. Kim; *J. Am. Ceram. Soc.* 80 **1997** 743.

[54] C.J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel; *J. Am. Ceram. Soc.* 80 **1997** 3157.

[55] S. Ito, T.N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel; *Thin Solid Films* 516 **2008** 4613.

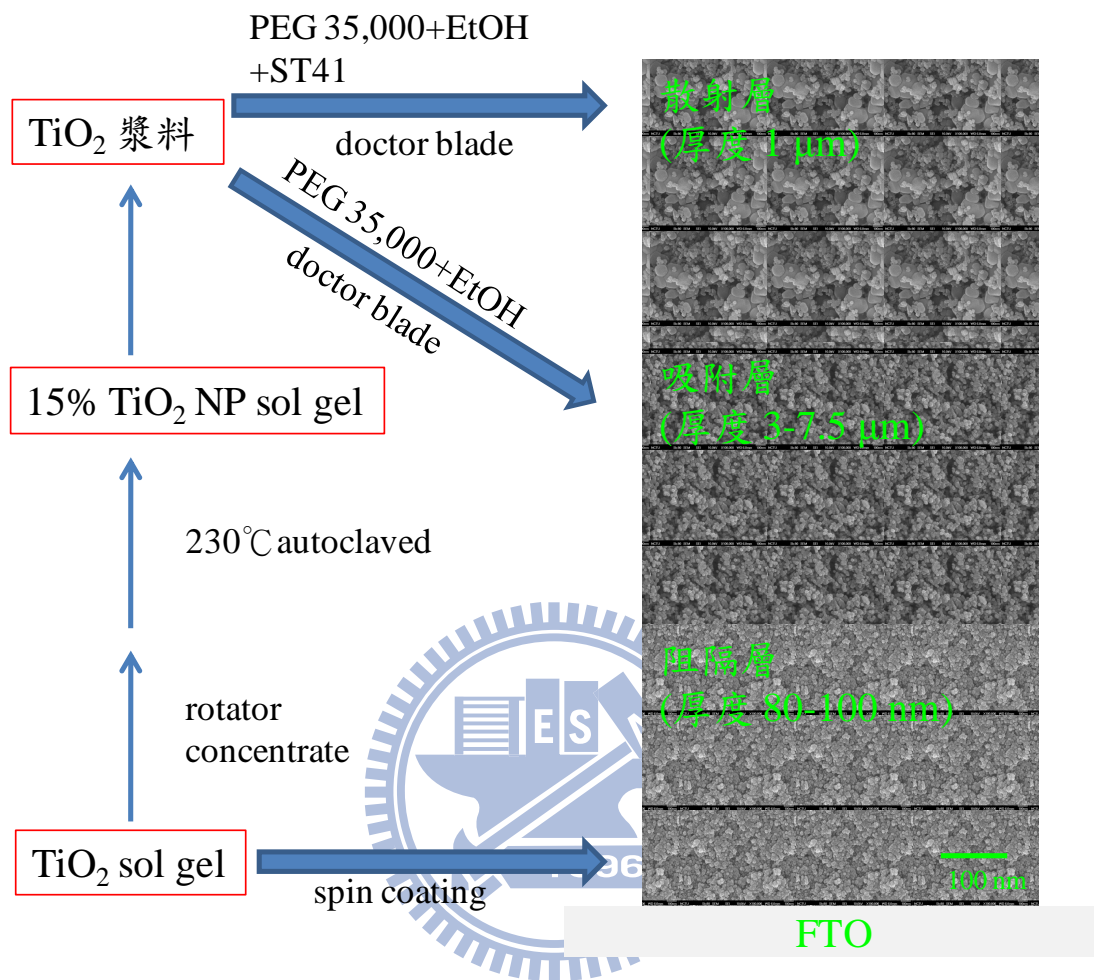


圖 2-3 二氧化鈦塗佈流程示意圖。SEM 倍率為×100 000。

2-2-4 染料配置

實驗中使用的染料分子為 solarnoix 的 Ruthenium 535® (N3) 染料，取 N3 顆粒溶於碳酸丙烯 (propylene carbonate) 與乙腈 (acetonitrile) 1:1 (v/v %) 的溶劑裡，配成 0.05~0.5 mM 的染料溶液，封口後在超音波震盪器裡震盪 30 分鐘使染料顆粒徹底溶解再取出靜置。實驗中在二氧化鈦薄膜於導電玻璃表面燒結完成後，待溫度下降至 100 °C 即迅速的將其放入 N3 染料溶液中，樣品的高溫可以增加染料的吸附率，靜置 12 小時後取出以無水乙醇反覆清洗數次，減少染料分子的堆疊 (aggregation)，再放入烘箱乾燥即完成染料的吸附流程。

2-2-5 電解液配製

我們參考 B. Scrosati^[56] 及 M. Grätzel^[57] 等在離子性液體碘電解液上的研究，實驗中以碳酸丙烯與乙腈 1:1 (v/v %) 的混合液體為溶劑，混合 0.3 M 碘 (I₂, Riedel-deHaën®)、0.03 M 碘化鋰 (LiI, ACROs)、0.5 M 4-特-丁基吡啶 (4-tert-butylpyridine, ALDRICH) 以及 0.6 M 1-丁基-3-甲基咪啶 (1-Butyl-3-methylimidazolium Iodide, ALDRICH)，以磁石均勻攪拌後，至入超音波震盪器使之均勻溶解並密封保存於室溫。

2-3 氮化銦沉積

在眾多的氮化銦的研究當中，最有效的銦的前驅物為三甲基銦 ((CH₃)₃In trimethyl-indium, TMIIn)^[51,58,59,60]，我們將購自 Aldrich 的氣體鋼瓶直接接在沉積系統上使用；而一般沉積反應在氮的前驅物上都使用氮氣，但過高的沉積溫度 (~800 K) 並不適合以玻璃板為基材，因此我們改用疊氮酸 (HN₃) 作為氮的前

[56] V.R. Koch, C. Nanjundiah, G.B. Appetecchi, B. Scrosati; *J. Electrochem. Soc.* 142 **1995** L116.

[57] P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel; *Inorg. Chem.* 35 **1996** 1168.

[58] A. Wakahara, T. Tsuchiya, A. Yoshida; *J. Cryst. Growth* 99 **1990** 385.

[59] Y. Bu, L. Ma, M.C. Lin; *J. Vac. Tech. A: Vac. Surf. Films* 11 **1993** 2931.

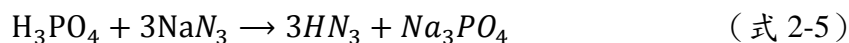
[60] Y. Bu, M.C. Lin; *J. Chin. Chem. Soc.* 42 **1995** 423.

驅物^[41,42,51]，較低的反應活化能可以使氮化銦沉積溫度下降至 700 K 以內方便導電玻璃的使用。

2-3-1 疊氮酸 (HN₃) 製備

取疊氮鈉(NaN₃)8 g 至於圓底瓶內，在氮氣 purge 下，緩慢滴入磷酸(H₃PO₄，50%) 50 ml，疊氮酸固態熔點約-80 °C，因此可在第一支玻璃冷陷以-70 °C的乙醇-乾冰混合溶液凍住大部分的水氣，固態疊氮酸則用液態氮收集在 U 型管內(圖 2-4 之右側 vacuum station)，為避免一次大量水氣結凍在玻璃冷陷使系統阻塞造成危險，整個滴定時間控制在約 30 分鐘，待圓底瓶內反應結束後，關閉氮氣 purge 以及連接添加端 (additional glass ware) 的閥門，接下來在真空腔的 2 個 U 型管間反覆以 freeze-pump-thaw 循環來純化疊氮酸減少液態疊氮酸中水分的含量，同樣的避免氮化銦結凍在 U 型管中阻塞管徑每次合成儲存疊氮酸的量也不超過 U 型管底部為原則 (大約 10 ml)。

最後疊氮酸以液態保存在玻璃瓶內，瓶身以乙醇-乾冰的混合溶液控制溫度在-70 °C^[61,62]，惟乾冰易揮發不好保存，現已使用氣冷式冷卻循環壓縮機來維持疊氮酸的低溫環境。需注意的是固態疊氮酸易爆炸，實驗中要小心避免震動，反應圓底瓶內磷酸溶液還殘留有大量疊氮酸在實驗過後應先徹底抽氣去除再取出清洗以策安全。



[61] Y. Bu, J.C.S. Chu, M.C. Lin; *Mater. Lett.* 14 **1992** 207.

[62] J.C.S. Chu, Y. Bu, M.C. Lin; *Surf. Sci.* 284 **1993** 281.

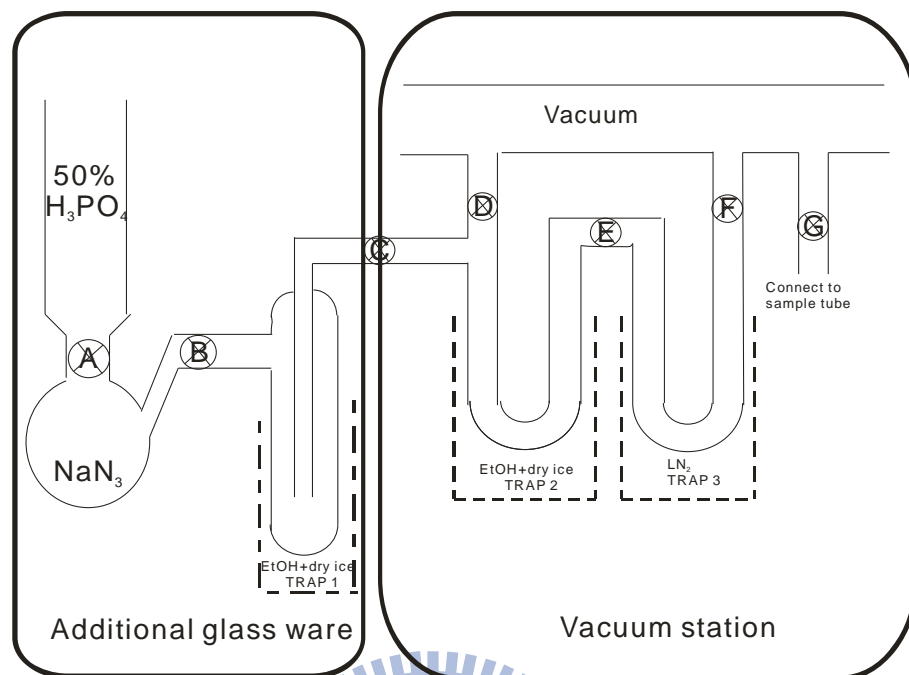
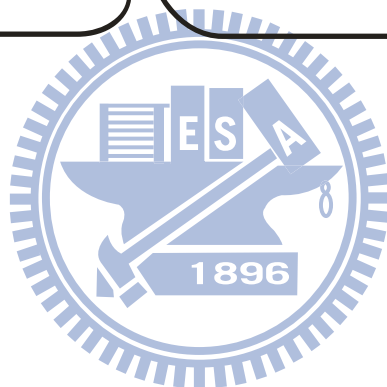


圖 2-4 疊氮酸的製備。



2-3-2 有機金屬化學氣相沉積

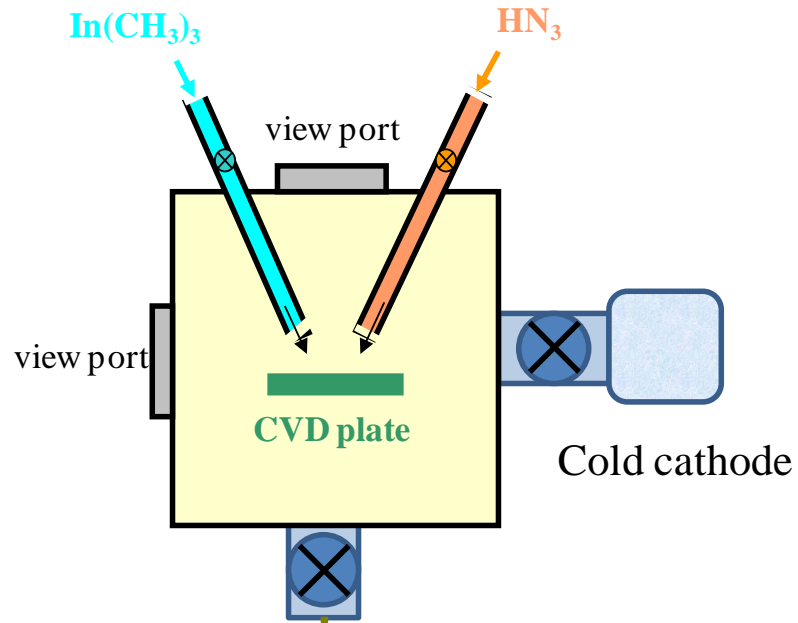
我們使用自行搭建的有機金屬氣相沉積真空腔來進行氮化銦的長成。如圖 2-5 (A) 所示，真空腔連接機械幫浦作以及 varian 真空幫浦來分別作為粗抽與高真空的獲得，並以壓力計與 MDC 冷陰極壓力計來讀取真空度，冷陰極壓力計可以拆卸清洗去除吸附反應物，在長期沉積實驗中可以確保壓力讀取的正確性。

二氧化鈦基材以陶瓷墊片固定在不銹鋼夾，中間再插入雲母片以徹底絕緣，不銹鋼夾背面則繞有長度約 40 公分的鎢絲 (圖 2-5 (B))，實驗中將不銹鋼夾固定在 OMCVD 系統中，先以機械幫浦抽氣至 1×10^{-3} torr，再開啓渦輪幫浦將真空腔體抽真空至 2×10^{-7} torr 以下並加熱至 110°C (約費時 4-5 hr)，以徹底去除水分及腔體表面吸附物，接著施加電壓於加熱鎢絲上，鎢絲以熱輻射的方式加熱二氧化鈦基材至沉積溫度 ($300\text{-}450^\circ\text{C}$)；反應物三甲基銦與疊氮酸樣品瓶分別連接至真空腔，實驗中以針閥 (needle valve) 控制氣體流量，在沉積反應上我們同時導入 2×10^{-6} torr 的三甲基銦及 1×10^{-5} torr 的疊氮酸氣體 (HN_3 與 TmIn 氣壓比為 5:1 可以長成最適恰的氮化銦分子)^[41,51]，二者於二氧化鈦表面反應形成氮化銦薄膜，改變沉積時間 (5 min-3 hr) 完成不同厚度的氮化銦沉積薄膜。

此外在 Y. Nanishi 的研究^[63]指出氮化銦樣品可再進一步的高溫退火 (anneal) 來減少晶格缺陷，實驗中我們在氣態沉積結束後再將鎢絲溫度提升至 723 K，在 723 K 下退火 30 分鐘來得到品質較好的氮化銦薄膜

[63] Y. Saito, N. Teraguchi, A. Suzuki, T. Araki, Y. Nanishi; *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 **2001** L91.

(A)



(B)

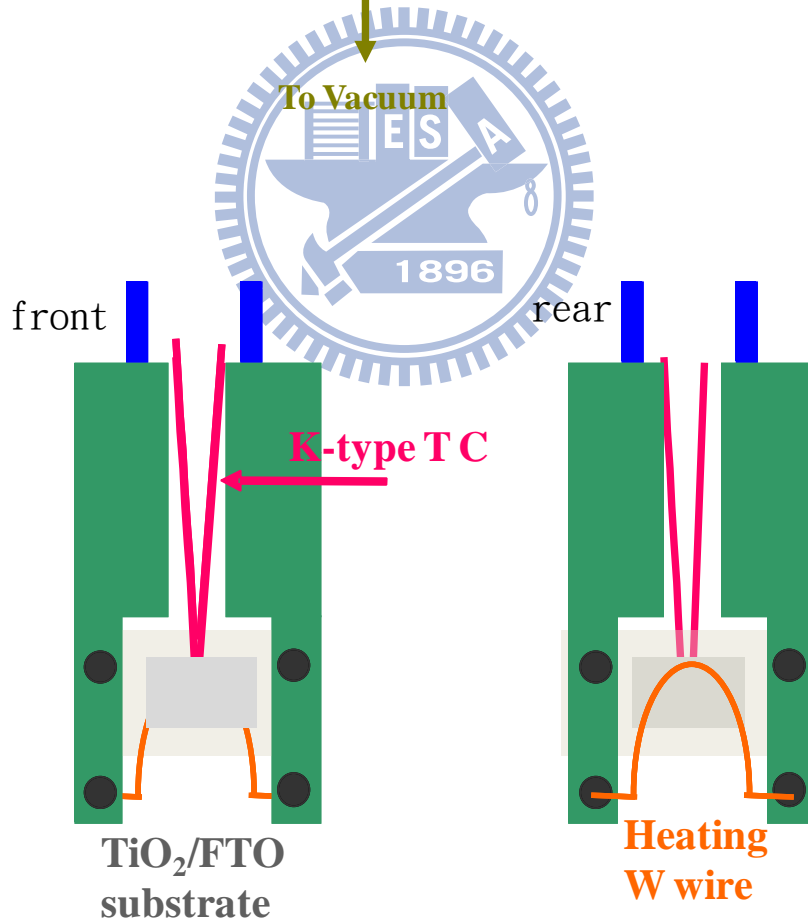


圖 2-5 (A) CVD 真空腔體、(B) CVD 夾具示意圖。

2-4 太陽能電池

太陽能電池的架構分成三大部分分述如後：

(A) 白金電極

在 FTO 導電玻璃上以離子濺鍍 (sputter) 產生白金 (platinum) 薄膜並在 500 °C 回火 (anneal) 而形成厚度約 30 微米的白金片。

(B) 二氧化鈦電極

先在導電玻璃上燒結二氧化鈦吸附層，並完成相關氮化鈦沉積或染料浸泡流程，導電玻璃經表面清潔後，以銀漆筆在鏤空處畫上厚度約 25 微米 (圖 2-6) 的銀線電極來增加導電度。

(C) 墊片 (電解液)

使用墊片的目的是在於隔絕二氧化鈦電極與鉑電極直接接觸以及限制出碘電解液的區間，我們選擇 3M 透明膠帶，3M 隱形膠帶與熱縮膜 (Solarnox, so-sx1170-25) 別來做為墊片 (spacer) 使用，先以打洞器做出含有內徑 0.6 cm 圓洞的薄片，圓框中心對準二氧化鈦吸附層小心地貼附在二氧化鈦電極上保護輔助電極，膠帶本身具有黏性，將其平整黏在電極上壓出空氣即可，熱縮膜要再加熱至 95 °C 以上才會熔融固定在電極上，從圖 2-7 SEM 截面圖可以看到膠帶總厚度 (分成薄膜與膠質部分) 約 53 微米，熱縮膜厚度為 23 微米，墊片厚度會直接決定電解液含量以及電流傳輸效率，因此我們使用較薄的熱縮膜為墊片來達到較佳的轉換效率。

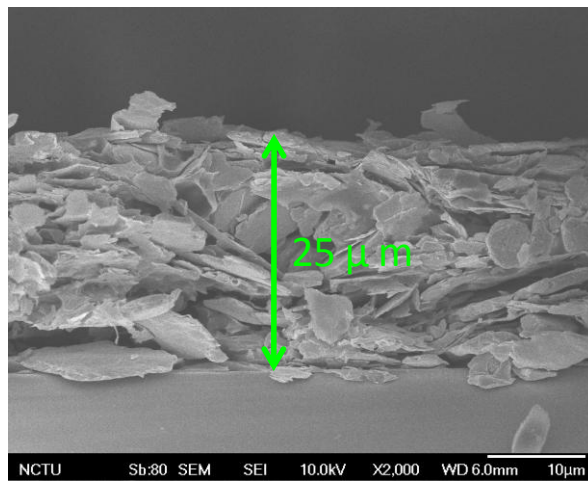
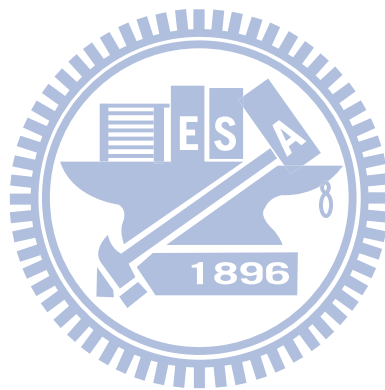


圖 2-6 銀線電極厚度。



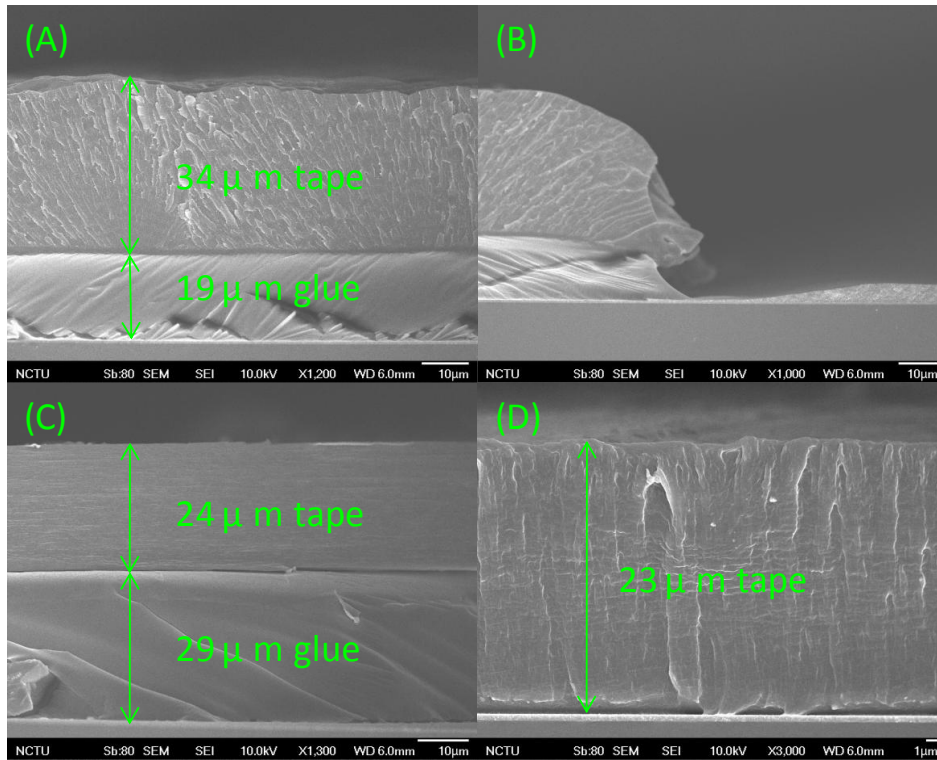


圖 2-7 墊片厚度 (A) 3M 透明膠帶、(B) 透明膠帶與 6 μm 厚二氧化鈦薄膜對照圖、(C) 3M 隱形膠帶、(D) Solarnoix 熱縮膜。

2-4-1 元件封裝

在二氧化鈦電極墊片鏤空處滴入碘電解液，再覆蓋上白金電極，小心擠出電極片中間的氣泡，以塑膠夾固定後即完成電池封裝。封裝步驟可參考圖 2-8。

- (A) 在潔淨 FTO 導電玻璃上塗佈二氧化鈦薄膜（面積 $0.4\text{ cm} \times 0.4\text{ cm}$ ），接著再高溫燒結成形。
- (B) 在玻璃鏤空處以銀漆筆畫出電極線增加導電性。
- (C) 將打洞熱縮膜加熱熔融固定在 FTO 表面限制出電解液的空間。
- (D) 對準二氧化鈦薄膜滴入電解液。
- (E) 以鉑電極蓋上壓出空氣再以夾子固定即完成簡易封裝。

2-4-2 光電轉換效率測量系統

光電轉換效率測量系統如圖 2-9 所示，我們以山下電裝 (Yamato, YSS-50A) 太陽光模擬器為照射光源，先以 Gentec 的 SOLO PE 功率儀 (搭配 UP19K-15S-H5 的 Si 晶片讀寫頭) 來校正模擬器輸出功率為 100 mw/cm^2 ，再連接電池於電源電錶 (Keithley 2440)，在光源照射下掃描施加電壓 (bias voltage) 讀出輸出電流值，即完成電池輸出功率的量測。

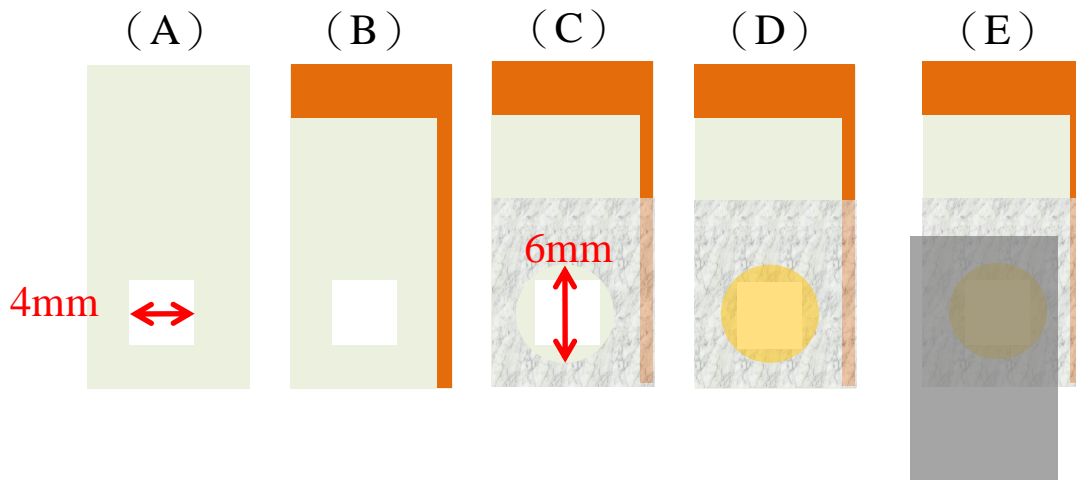


圖 2-8 太陽能電池封裝流程示意圖。

- (A) 在潔淨 FTO 導電玻璃上塗布二氧化鈦薄膜 (面積 $0.4\text{ cm} \times 0.4\text{ cm}$)，接著再高溫燒結成形。
- (B) 在玻璃鏤空處以銀漆筆畫出電極線增加導電性。
- (C) 將打洞熱縮膜加熱熔融固定在 FTO 表面限制出電解液的空間。
- (D) 對準二氧化鈦薄膜滴入電解液。
- (E) 以鉑電極蓋上壓出空氣再以夾子固定即完成簡易封裝。

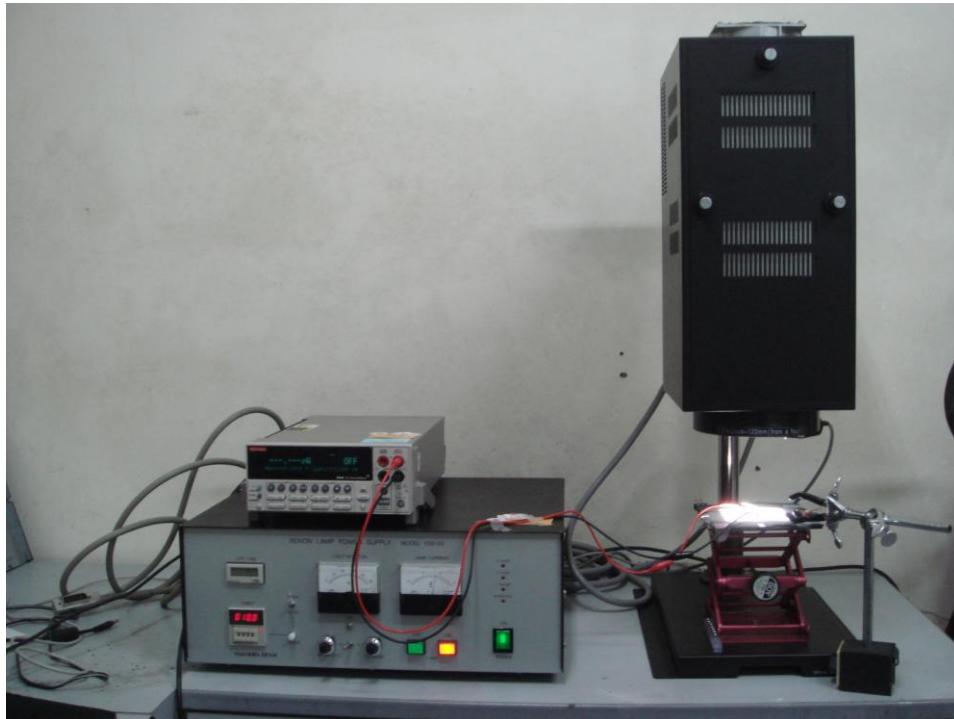


圖 2-9 太陽能電池光電效率量測系統：太陽光模擬器 (YSS-50A)、電源電錶 (Keithley 2440)。

2-4-3 光伏參數

太陽能電池的光電轉換效率量測，是以陽光模擬器模擬太陽光照射的環境下，進行電池輸出功率的量測，如圖所示，以下將分兩部分描述太陽能電池的重要參數^[64]：

首先是由入射光轉換成光電流的光電轉換效率（Incident Photon to Current Conversion Efficiency，IPCE）是一用來評估太陽能電池的重要指標，定義為太陽能電池在光通量（ Φ ）的固定入射單射光（ λ ）照射下與經由光電轉換所輸出的光電流密度的比值：

$$\text{IPCE} = \frac{1.25 \times 10^3 \times \text{光電流密度}}{(\text{波長} \times \text{光通量})} \quad (\text{式 2-9})$$

也分別由太陽能電池各個組成部分的工作來解釋：

$$\text{IPCE} = \text{LHE}(\lambda) \times \phi_{\text{inj}} \times \eta_{\text{coll}} \quad (\text{式 2-10})$$

(A) 光吸收率 (light-harvesting efficiency)：LHE(λ)

在固定入射波長下，樣品的吸收率與樣品對不同入射波長的吸收度（Absorbance，A）有關：

$$\text{LHE} = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad (\text{式 2-10})$$

吸收度可以由比爾定律（Beer's law）求得，在固態環境裡比爾定律須改寫成

$$A = \Gamma \times \delta(\lambda) \quad (\text{式 2-11})$$

其中 Γ 為二氧化鈦基材每 cm^2 所吸附光吸收子的摩爾數， $\delta(\lambda)$ 為光吸收子的吸收截面積。由此可知二氧化鈦基材的比表面積越高，每單位面積可以吸附的光吸收子越多，光吸收率就越高。

(B) 電子注入二氧化鈦傳導層的量子產率 (electron injection efficiency)： ϕ_{inj}

電子的量子產率與電子注入的速率常數(k_{inj})以及電子的激發態生命期(τ)有關：

$$\phi_{\text{inj}} = \frac{k_{\text{inj}}}{\tau^{-1} + k_{\text{inj}}} \quad (\text{式 2-12})$$

[64] 蔡進譯 物理雙月刊 (27 卷 5 期) 2005 701.

可以看得出來電子的電子注入的速率常數以及激發態生命期越長，量子產率越高。

(C) 電子收集效率 (electron collection efficiency) : η_{coll}

電子收集效率是指在 TiO_2 傳導帶中的電子有可能以章節 1-3-2 所敘述的幾種方式被消耗掉降低電池效率。

開路電壓 (open circuit voltage, V_{oc}) :

當電池在負載無限大的狀態下，也就是外部電路斷路輸出電流為 0 時的工作電壓；在二氧化鈦系統的太陽能電池中，和光伏電池不同的是開路電壓取決於二氧化鈦的費米能階 ($E_{Fermi-TiO_2}$) 和電解質中氧化還原電位的能斯特電位 (E_{R/R_-}) 電位差。

$$V_{oc} = \frac{-1}{q} (E_{Fermi-TiO_2} - E_{R/R_-}) \quad (\text{式 2-13})$$

其中 q 為完成一氧化還原循環所需的電子數。

斷路電流 (short circuit current, I_{sc}) :

當太陽能電池的負載為 0 的狀態下，也就是外部電路短路的輸出電流；實驗中電池的輸出電流與照射面積相關，故一般以單位面積的斷路電流 J_{sc} (I_{sc}/cm^2) 取代 I_{sc} 表示太陽能電池的輸出電流。

光電轉換效率 (quantum conversion efficiency, η) :

定義為太陽能電池在接受單位面積固定強度入射光 (P_{in}) 照射下所輸出的功率 (P_{out}) 的比值，一般皆以最大輸出功率 (P_{max}) 表示之。

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (\text{式 2-14})$$

填充因子 (fill factor, $f.f.$) :

填充因子 ff 為太陽能電池以 P_{max} 功率工作時和電池理論最大的輸出功率 P_{ideal} 的比例，其中 P_{max} 可以解析成具有工作電壓 V_{max} 及輸出電流 J_{max} ， P_{ideal} 可以解析成具有工作電壓 V_{oc} 及輸出電流 J_{sc} 。

$$\text{即 } ff = \frac{P_{max}}{P_{ideal}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (\text{式 2-15})$$

綜合式 2-14 與式 2-15

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times ff}{P_{in}} \quad (\text{式 2-16})$$

因此只要知道 V_{oc} 、 J_{sc} 、 ff 即可計算出在入射光 P_{in} 照射下的太陽能電池轉換功率 η 。

2-4-4 電流電位工作曲線 (I - V curve)

在進行太陽能電池的光電轉換效率測量時，先以矽太陽能電池在距離出光口 12 公分處校正模擬器的輸出電流電壓值，接著在將待測電池元件以外部線路連接至電源電錶 (Keithley 2440)，接著在固定光源照射下掃描控制器施加的反向電位 (reverse bias voltage) 來讀出太陽能電池輸出的電流，再以得到的電流電位數據做圖，即可得到太陽能電池工作效率的 I - V 曲線圖 (見圖 2-10 紅色曲線)，在輸入電壓為 0 時，可以得到電池理論最大的輸出光電流 (J_{sc})，當輸出光電流為 0 的輸入電壓即為電池理論最大的工作電壓 (V_{oc})；電池實際工作的效率可由電流電壓乘積得到的功率曲線 (見圖 2-10 橘色曲線) 來求得，在 P_{max} 所得到的電流電位值即為太陽能電池最佳的工作電壓 V_{max} 與輸出光電流密度 J_{max} 。

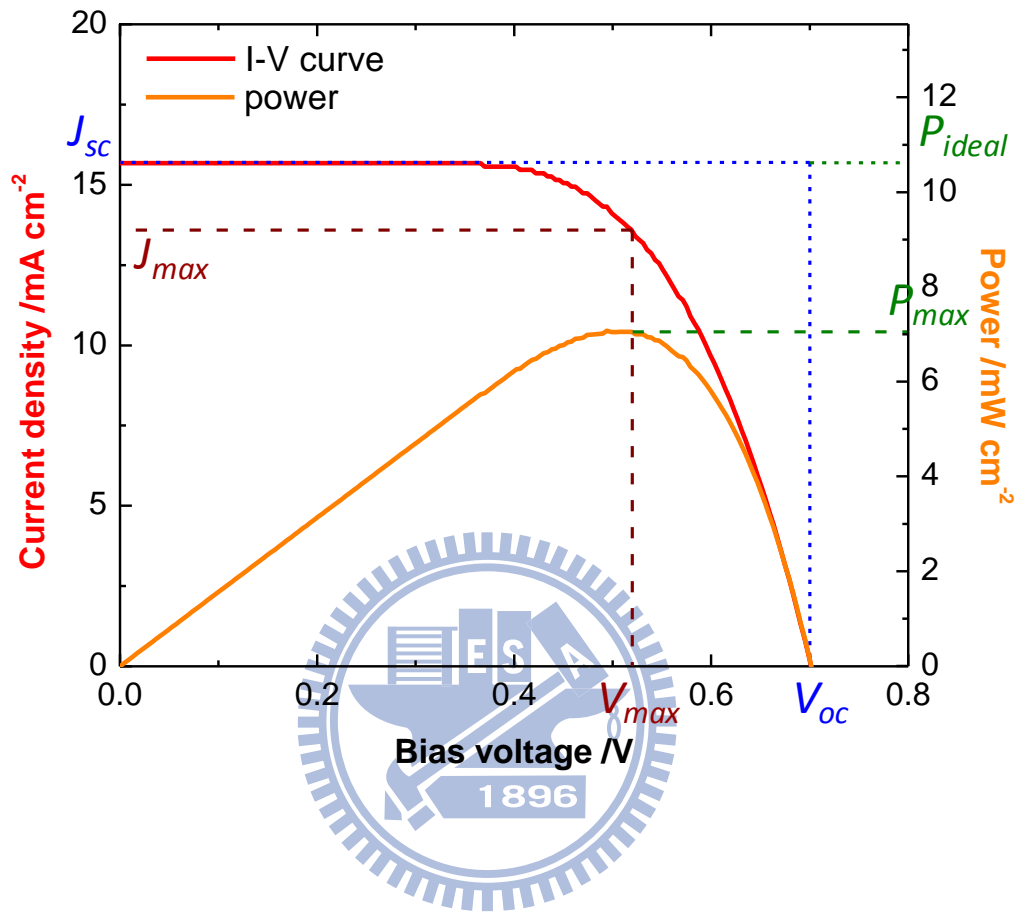


圖 2-10 由 I - V 曲線計算光電轉效率示意圖。

2-5 儀器簡介

2-5-1 場射掃描式電子顯微鏡暨能量色散光譜儀 (Field Emission Scanning Electron Microscope)

日本 JEOL 製造，型號 JSM7401F，電子槍為冷陰極電子槍，最高階析度為 1 奈米 (Eucentric goniometer stage，Acc.V=15 kV, Mag=300 K)，附有能量色散光譜分析儀可提供全能譜定性分析原子序 5-92 的元素。

主要利用加熱燈絲所射出的電子束經過電磁透鏡的聚焦後，匯聚成一直徑約 5-10 奈米的細小電子束，再聚焦在樣品表面，當高能電子與物質之間產生相互作用 (即電子彈性碰撞與非彈性碰撞的結果)。就產生了各種訊號，這些訊號經由適當的偵測器接收後，再經放大器放大，最後在顯像管上成像，樣品表面的型態會與螢光屏幕上的亮點一一對應，故可以利用 SEM 照片來獲得樣品表面的資訊。

2-5-2 X-ray 繞射儀 (X-ray Diffraction spectrometer, XRD)

圖 2-11 是 X 光繞射的簡單示意圖，X 光是一種波長介於 0.01~10 nm 的電磁輻射，當 X 光在進入晶體被散射時，可將繞射現象視為入射光被晶面反射，如同鏡面反射一般入射角等於出射角，在特定散射角，散射的光線會因波位相同產生建設性干涉，而形成規則性的亮點，我們可以利用布拉格方程式 (Bragg's law)，由亮點之間距與繞射角度來計算晶格之間的距離，最後由實驗中所得到的繞射角度、晶格間距，我們可以得知樣品的種類與晶格的方向。

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{式 2-6})$$

其中 n 為整數值， θ 圍繞射峰的布拉格角 (Bragg's angle)， λ 為 X 光的波長， d 微晶面之間的距離。

實驗中用來鑑定樣品的繞射儀為德國 Bruker 公司 (AXS D8 Advance)，繞射

光光源為銅靶 $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)，操作電壓為 40 V，電流為 40 mA，得到的繞射圖譜比對 JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standards) 資料庫來比對二氧化鈦、氮化鈮等樣品繞射峰，在分子粒徑分析上我們以 Scherrer formula 來做沉積物粒徑的計算。

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{式 2-7})$$

其中 D_{hkl} 為沿垂直於晶面 (hkl) 方向的晶粒直徑， k 為 Scherrer 常數 (通常為 0.89)， λ 為入射 X 光波長， θ 為布拉格繞射角 (deg.)， β 為繞射峰的半高寬 (rad.)

2-5-3 XPS (X-ray Photoelectron Spectrometer) 光電子能譜儀

XPS 光電子能譜儀又稱 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)，化學分析電子儀是一種對試片表面特性很靈敏的工具，其原理即是光電效應的應用，自 1960 年代末期普遍用於表面分析工作，在超高真空腔體中 ($<10^{-8}$ torr) 如圖 2-12 所示，以 X-ray 照射到材料表面時，若入射光子能量大於表面原子的內核層軌域 (core level) 電子的束縛能，則可將該電子游離至真空帶 (vacuum level) 成自由電子或稱做光電子。

$$E_b = E_p - E_k - \phi_{\text{sys}} \quad (\text{式 2-8})$$

其中 E_b 為電子的束縛能， E_p 為入射光子的能量 ($E_p = h\nu$)， E_k 為電子能量分析儀所測到的電子動能， ϕ_{sys} 為系統的功函數 (work function)。

接著再以電子能量分析儀量測得到的電子動能對應光電子強度的函數圖，並分析電子束縛能的分布曲線。由於電子束縛能與原子種類以及周圍化學環境相關，因此我們可以從分析光電子特性能量進一步獲知詳細化學訊息，而判斷其化學態。化合物中的原子因價電子參與鍵結而有電子交互傳輸的現象，所以原子不呈電中性，因電性強的元素會因此具負電荷，相反地，陰電性弱的元素會具正電荷，同時內層電子會受到此靜電力場影響，能階因而產生了變化，正電荷將導致元素光

電子動能的減少，換言之，所量測到的光電子束縛能會較原子態的電子束縛能為高，反之具負電荷的元素所量測到的光電子束縛能會往低能處遷移。

此外再比較不同原子間電子束縛能分布曲線的面積，即可以計算出化合物中原子的組成成分，這方面 XPS 在元素定量分析上有很高的準確性。

我們準備氣相沉積樣品到清大貴儀中心以高解析電子能譜儀 High Resolution X-ray Photoelectron Spectrometer (HRXPS) ULVAC-PHI XPS : PHI Quantera 做分子束縛能 (binding energy) 的分析，儀器附有的 5 kV 氬離子離子槍 (Ar⁺ ion gun)，可進行樣品表面清潔和縱深分佈 (depth profile) 分析。

在沉積厚度分析上，利用儀器的氬離子束，可以把沉積材料一層一層剝離，再立刻以電子能量分析儀量分析在不同深度的原子組成成分即可得知氮化鈦樣品經由氣態沉積的厚度。



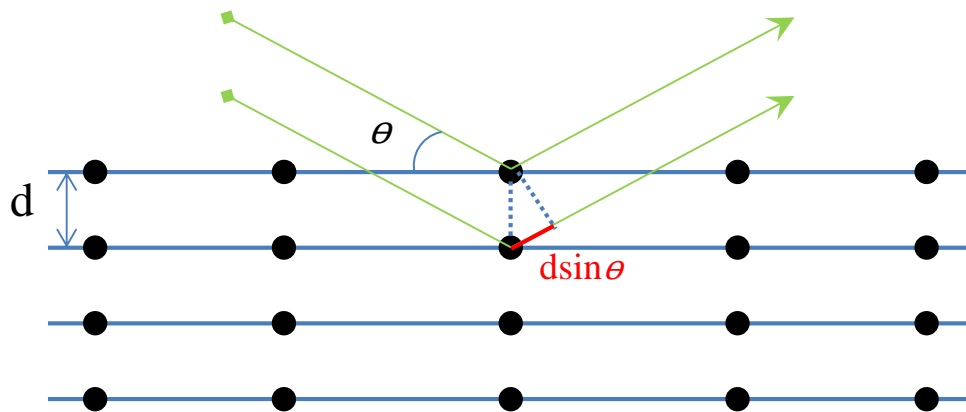
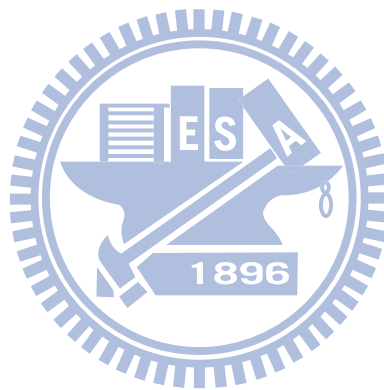


圖 2-11 X 光晶格繞射示意圖。



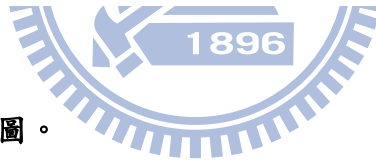
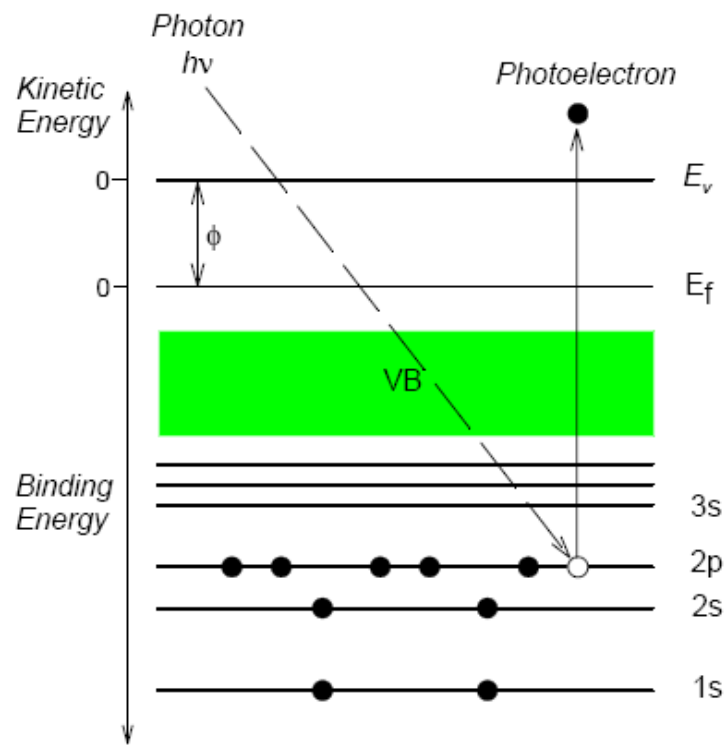


圖 2-12 光電子激發示意圖。

2-5-4 AM1.5G 太陽光模擬器

實驗中太陽能電池光電轉換效率的量測是在室內以太陽光模擬器模擬提供近似太陽光譜的光源，因此太陽光模擬器的優劣會大大影響實驗的結果，根據美國標準量測規範 ASTM E927、國際電工協會 IEC60904-9 與日本電池標準 JIS C8912 等標準來規範太陽光模擬器的等級區分，綜合光源的照射強度均勻性（non-uniformity of total irradiance）、照射不穩定性（temporal instability of irradiance）與光譜合致度（spectral agreement）將太陽光模擬器區分成 A、B、C 三個等級，如表 2-1 所示。實驗室所使用日本山下電裝公司（YAMASHITA DENSO）所生產的太陽光模擬器 YSS-50A，以高壓氙燈為單一光源，在 5 cm × 5 cm 的照射面積內有 class A 的表現；圖 2-13（A）為在可見光範圍內的能量分布圖（各個波段總合為 100 %），圖 2-13（B）為 YSS-50A 量測值與 JIS 標準值的光譜合致度，可以清楚看到 YSS-50A 與 JIS 標準值的光譜合致度在可見光範圍內有著 class A（0.75~1.25）的表現。



表 2-1 太陽光模擬器分級標準

特性	Class A	Class B	Class C
照射強度不均勻性	$\leq \pm 2 \%$	$\leq \pm 5 \%$	$\leq \pm 10 \%$
照射強度不穩定性	$\leq \pm 2 \%$	$\leq \pm 5 \%$	$\leq \pm 10 \%$
光譜合致度	0.75~1.25	0.6~1.4	0.4~2.0



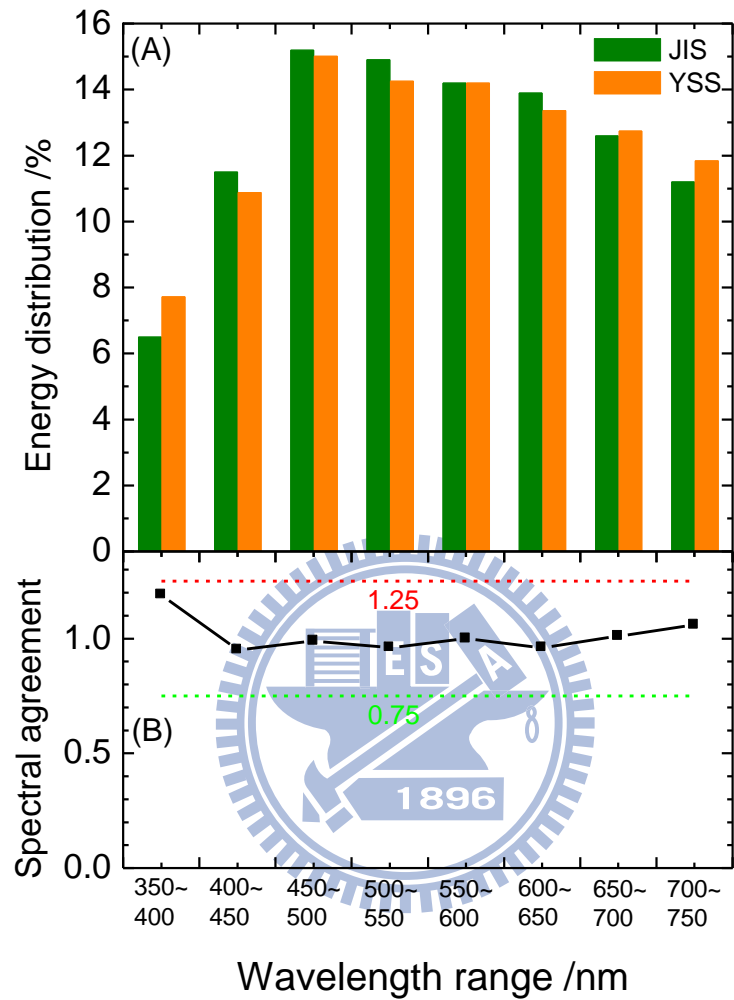


圖 2-13 YSS-50A 太陽光模擬器與 JIS 標準值 (A) 能量分布 (B) 光譜合致度比較圖。

2-6 實驗藥品

表 2-2 實驗藥品

藥品名稱	英文藥名	純度/濃度	廠商
異丙醇鈦	Titanium isopropoxide	97 %	Aldrich
異丙醇	Isopropanol	99.9 %	Aldrich
乙醇	Ethanol	99.8 %	Aldrich
疊氮酸鈉	Sodium Azide	99.0 %	Riedel-deHaën
磷酸	Phosphoric acid	50 %	Aldrich
三甲基銦	Trimethyl Indium	99.95 %	Electronic Material
Ruthenium 535	N3		Solarnox
乙腈	Acetonitrile	99.0 %	Aldrich
碘化鋰	Lithium iodide	99.0 %	Acros
碘	Iodine	99.8 %	Riedel-deHaën
碳酸丙烯	Propylene carbonate	99.7 %	Aldrich
4-特-丁基吡啶	4-tert-butyl pyridine	99.0 %	Aldrich
1-丁基-3-甲基咪唑	1-Butyl-3-methylimidazolium Iodide	98.0 %	Aldrich
TX-100	Octyl Phenol Ethoxylate	99.0 %	J. T. Baker
PEG 35,000	Polyethylene glycol 35,000		Fluka
FTO	Fluoride tin oxide		Acros
鎢線	Tungsten wire		Alfa Aesar